АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXI

5
ВЫПУСК

МАЙ
1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

УДЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Г. К. Боресков

Важнейшей целью теоретических исследований в области катализа является предвидение каталитического действия, возможность научно обоснованного выбора катализаторов для осуществления заданных реакций. Для приближения к решению этой задачи большое значение имеют частные обобщения для отдельных групп катализаторов, связывающих каталитическую активность с другими свойствами. Плодотворной основой для такого обобщения служит периодическая система Д. И. Менделеева. В настоящей статье сделана попытка такого частного обобщения для группы металлов, удельная каталитическая активность которых исследовалась в лаборатории технического катализа Физико-химического института им. Л. Я. Карпова в отношении ряда реакций.

Изучение каталитической активности металлов представляет интерес прежде всего вследствие большого практического значения металлических катализаторов. Около $^1/_3$ промышленных катализаторов содержит в качестве основного активного компонента различные металлы. Сюда относятся катализаторы гидрирования (Pd, Pt, Ni, Cu), дегидрирования (Pt, Pd), окисления (Pt, Pd, Ag) синтезов на основе окиси углерода и водорода (Co, Ni, Fe), синтеза аммиака (Fe) и многие другие. Согласно литературным данным высокой каталитической активностью в отношении ряда реакций обладают также Rh, Ru, Os, Re, W, Ta и другие металлы. Значительный практический и теоретический интерес представляет весьма высокая каталитическая активность некоторых металлов, значительно превышающая активность других катализаторов. Так, например, реакции водородного изотопного обмена в присутствии платиновых, никелевых и некоторых других металлических катализаторов протекают с большой скоростью при температуре жидкого воздуха. С точки зрения возможности теоретических обобщений существенным преимуществом является элементарность металлов.

В нашей лаборатории исследовалась каталитическая активность металлов в отношении некоторых простейших реакций водорода: изотопного обмена в молекулярном водороде, взаимодействия водорода и кислорода, синтеза аммиака из водорода и азота.

Для количественной характеристики активности металлов определялась так называемая удельная каталитическая активность, выражаемая величиной скорости реакции или константой скорости, отнесенной к единице работающей поверхности катализатора. Она вычислялась из соотношения:

$$w_0^* = \frac{w}{s\beta},$$

где w — скорость реакции (константа скорости), отнесенная к 1 *г* исследуемого катализатора; s — удельная поверхность катализатора в $м^2/г$; β — степень использования внутренней поверхности катализатора.

В большинстве случаев условия определения каталитической активности выбирались такие, чтобы процессы диффузии не оказывали влияния на скорость реакции и коэффициент β был близок к единице.

Удельная поверхность пористых катализаторов определялась по низкотемпературной адсорбции азота, массивных металлов по величине емкости двойного слоя электрохимическим переменно точным методом [1], а платины, нанесенной на силикагель, путем измерения хемосорбции водорода [2].

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН В МОЛЕКУЛЯРНОМ ВОДОРОДЕ ($H_2+D_2 \rightleftarrows 2HD$)

Преимуществом этой простейшей реакции изотопного обмена является наличие в реакционной системе лишь одного химического компонента — молекулярного водорода. Благодаря этому удельная каталитическая активность металлов в отношении данного процесса должна однозначно определяться характером их поверхностного взаимодействия с водородом.

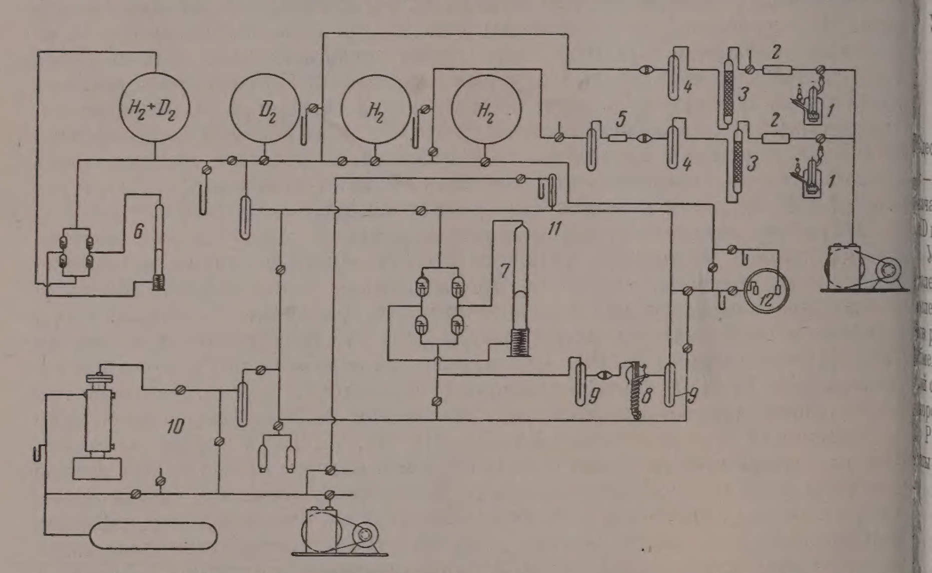


Рис. 1. Схема установки для исследования изотопного обмена в молекулярном водороде. *1* — электролизеры для получения H_2 и D_2; *2* — печь с палладиевым катализатором для очистки от кислорода; *3* — осушитель с силикагелем; *4* — угольная ловушка, охлаждаемая жидким азотом; *5* — печь с никелевым катализатором для достижения равновесного в условиях реакции соотношения между орто- и пара-модификациями водорода; *6* — стеклянный электромагнитный насос для приготовления реакционной смеси; *7* — стеклянный электромагнитный насос, обеспечивающий циркуляцию газа в реакционном контуре; *8* — аппарат с исследуемым катализатором; *9* — ловушки, охлаждаемые жидким азотом для предохранения катализатора от попадания паров смазки и ртути; *10* — вакуумная установка для эвакуирования системы перед заполнением реакционной смесью и предварительной тренировки катализатора; *11* — стеклянный мембранный манометр для измерения давления в реакционном контуре; *12* — лампы для измерения теплопроводности реакционной смеси.

Исследовалась каталитическая активность железа, кобальта, никеля платины, меди, серебра и золота; в случае никеля, платины и серебра определялась активность различным способом приготовленных образцов, существенно отличающихся друг от друга по величине удельной поверхности.

Методика исследования. Исследование скорости взаимодействия водорода и дейтерия производилось статическим методом с циркуляцией реакционной смеси в установке, изображенной на рис. 1 и подробно описанной в предыдущей работе [3].

Все измерения проводились со стехиометрической смесью H_2 и D_2.

Реакционный контур включал стеклянный электромагнитный насос *7*, обеспечивающий циркуляцию газа со скоростью 1000 *л/час*, и контактный аппарат *8*, снабженный

змеевиком для подогрева или охлаждения циркулирующего газа. Объем реакционного контура составлял около 900 *мл*.

Давление реакционной смеси во всех опытах составляло 65—70 *мм* рт. ст. и измерялось при помощи стеклянного мембранного манометра *11*.

Анализ реакционной смеси производился по методу теплопроводности путем измерения сопротивления платиновой нити, нагреваемой током в атмосфере исследуемого газа. Пробы газа для анализа периодически отбирались в предварительно эвакуированные лампы *12*, находившиеся в термостате. Давление в лампах при измерении поддерживалось точно на уровне 50 *мм* рт. ст. Малый объем измерительных ламп позволял многократно отбирать пробы газа в течение опыта без заметного изменения давления в реакционном контуре. Сопротивление платиновых нитей в лампах измерялось компенсационным методом. Разность сопротивлений платиновой нити в исходной смеси (H_2 и D_2) и в той же смеси после достижения равновесной концентрации HD составляла 0,16 Ω. Точность измерения сопротивления нити равнялась 0,002 Ω, что соответствует возможной ошибке в определении степени превращения, равной 1,5 %.

Удельная каталитическая активность вычислялась по уравнению:

$$k = \frac{V}{s\tau} \ln \frac{1 - (c^0_{HD}/c'_{HD})}{1 - (c_{HD}/c'_{HD})} \qquad (1)$$

здесь V — общее число молей водорода в реакционной системе в *г-моль*; τ — время реакции (секунды); s — поверхность катализатора в $м^2$; c^0_{HD} — начальная молярная доля HD в реакционной смеси; c_{HD} — молярная доля HD в момент времени, τ; c'_{HD} — молярная доля HD в состоянии равновесия.

Уравнение (1) вытекает из того, что к образованию и исчезновению молекул HD приводят определенные доли общего числа обменивающихся молекул, зависящие от соотношения молярных концентраций компонентов реакции. Соответственно этому оно справедливо при любом механизме обмена и не отражает зависимости скорости обмена от давления реакционной смеси. Действительный порядок реакции, определяемый зависимостью скорости реакции от давления, может отличаться от первого.

Результаты исследования. В табл. 1 приведены результаты определения активности никелевых и серебряных катализаторов,

Таблица 1

Каталитическая активность никелевых и серебряных катализаторов, приготовленных различными способами

Катализатор		Поверхность, $см^2/г$	Каталитическая активность при 100° в пересчете на 1 г, $\frac{ммоль}{г \cdot сек}$	Удельная каталитическая активность $\frac{ммоль}{м^2 сек}$
№	Способ приготовления			
7	Никель, восстановленный из окисла	$1{,}2 \cdot 10^5$	3,1	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$
8	Никель карбонильный	$3{,}1 \cdot 10^3$	$3{,}9 \cdot 10^{-2}$	$1{,}25 \cdot 10^{-1}$
9	Никель сплавной	$5{,}0 \cdot 10^5$	2,7	$0{,}55 \cdot 10^{-1}$
11	Серебро пористое	$7{,}8 \cdot 10^3$	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	$6{,}9 \cdot 10^{-4}$
12	Серебро массивное	20,8	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$	$3{,}45 \cdot 10^{-3}$

приготовленных различными способами. Несмотря на значительное различие поверхности у никеля, полученного восстановлением из окисла, и карбонильного никеля, значения удельной каталитической активности этих катализаторов близки. Несколько ниже удельная каталитическая активность никелевого катализатора, полученного выщелачиванием сплава с алюминием. Возможно, что это связано с неполным удалением алюминия из состава катализатора.

Полученные результаты позволяют заключить, вопреки часто высказываемому мнению, что сплавной никелевый катализатор не обладает повышенной удельной каталитической активностью по сравнению с дру-

гими никелевыми катализаторами, во всяком случае в отношении реакции обмена.

Удельная каталитическая активность массивного серебра оказалась в пять раз выше активности пористого серебра. В действительности различие удельных активностей меньше, так как приведенная в табл. 1 величина поверхности массивного серебра отвечает видимой геометрической поверхности, действительная же величина поверхности этого образца катализатора, использовавшегося ранее для исследования реакций окисления, должна быть значительно больше, а величина удельной каталитической активности соответственно ниже.

На рис. 2 представлены результаты измерения удельной каталитической активности различных платиновых катализаторов в широком интервале температур (от + 300 до —196° С). Значения, найденные для различных образцов чистой платины (платиновая проволока, губчатая платина и платиновая чернь), укладываются н одну кривую. Вследстви большого различия удельны поверхностей не удалось ис следовать все катализатор как при высоких, так и пр низких температурах, но тем пературные интервалы изме рения активности различны образцов перекрывались. Пр одинаковых температура удельные каталитические ак тивности разных образцо платины оказались близким

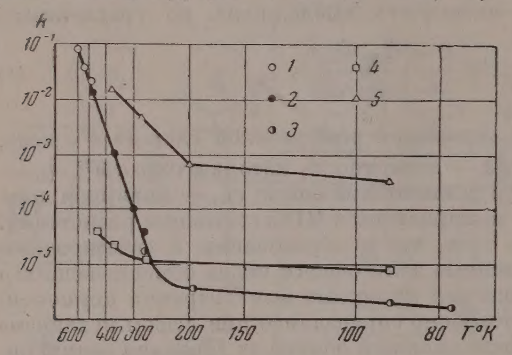


Рис. 2. Зависимость удельной активности платиновых и серебряных катализаторов от температуры. *1* — платиновая проволока; *2* — губчатая платина *3* — платиновая чернь; *4* — пористое серебро; *5* — платина, нанесенная на силикагель

Для платиновых катал заторов без носителя энерг активации реакции обме резко меняется в исследованном интервале температур. При температ рах выше 0° С она составляет 7,5 *ккал/моль*, а при более низких темп ратурах снижается до 0,5 *ккал/моль*. Аналогичное изменение энерг активации наблюдается и для платинированного силикагеля.

Приведенные выше результаты нашего исследования изотопного обме на платиновых катализаторах позволяют заключить о различии механиз обмена при высоких (выше 100° С) и низких (ниже 0° С) температура Малая величина энергии активации делает вероятным предположение, ч при низких температурах обмен протекает по цепному механизму Райдил Эллея, благодаря чему скорость обмена не зависит от скорости адсорбци последним обстоятельством, по-видимому, связана меньшая специфично действия катализаторов в этой температурной области. Так, серебро п высоких температурах значительно уступает по активности платине, области же низких температур скорости реакции обмена на серебре и пл тине весьма близки.

Расчет скорости обмена по методу переходного состояния, предпола взаимодействие молекулы водорода с атомом на поверхности катализато приводит к величине скорости, приблизительно на пять порядков пре шающей наблюдаемую в области низких температур. Это следует при сать необходимости определенной ориентации активного комплекса, учитываемой при расчете абсолютной скорости реакции.

Вследствие малой величины предэкспоненциального множителя низ температурный обмен протекает с малой скоростью и может быть наружен лишь на катализаторах с достаточно развитой поверхност С повышением температуры скорость низкотемпературного обмена

растает очень медленно, в соответствии с малой величиной энергии активации. Скорость процессов адсорбции и десорбции возрастает значительно быстрее и, начиная с определенной температуры, обмен по адсорбционно-десорбционному механизму становится превалирующим. Чем больше скорость процессов адсорбции и десорбции, тем ниже температура перехода от низкотемпературного цепного механизма к высокотемпературному адсорбционно-десорбционному механизму. Расчет величины предэкспоненциального множителя по методу переходного состояния для области высоких температур дает значение, удовлетворительно совпадающее с экспериментальным.

Как уже указывалось, удельная каталитическая активность платиновой проволоки, губчатой платины и платиновой черни оказались близкими. Исключение составил платинированный силикагель, удельная каталитическая активность которого, отнесенная к единице поверхности платины, оказалась значительно выше. При высоких температурах различие невелико, но при низких температурах удельная каталитическая активность платины на платинированном силикагеле почти на три порядка выше, чем для остальных платиновых катализаторов. Трудно предположить, что это различие связано с особыми свойствами платины, нанесенной на силикагель, так как в отношении других исследованных в нашей лаборатории реакций — окисления двуокиси серы и взаимодействия водорода с кислородом — удельные каталитические активности платины в платинированном силикагеле и в других катализаторах были весьма близкими [4]. Удельная каталитическая активность силикагеля, не содержавшего платины, была найдена в 10^6 раз меньше удельной активности платины. Поскольку в исследованном образце платинированного силикагеля поверхность носителя в 10^4 раз превышала поверхность платины, скорость реакции обмена на силикагеле должна составлять $\sim 1\%$ от скорости реакции на поверхности платины. Этот расчет предполагает аддитивность активностей платины и силикагеля для платинированного силикагеля. Возможно, однако, что это предположение не оправдывается и присутствие платины меняет скорость адсорбции водорода на поверхности силикагеля, а следовательно, и скорость реакции обмена. В связи с этим интересны наблюдения Р. Х. Бурштейн и А. Н. Фрумкина [5] о значительно большей скорости адсорбции водорода платинированным углем по сравнению с углем, не содержавшим платины. Разницу в количествах адсорбированного водорода за определенный промежуток времени нельзя было объяснить адсорбцией водорода на платине. По мнению Р. Х. Бурштейн [6], повышенная скорость сорбции водорода платинированным углем связана с возможностью миграции атомов водорода с поверхности платины на поверхность угля.

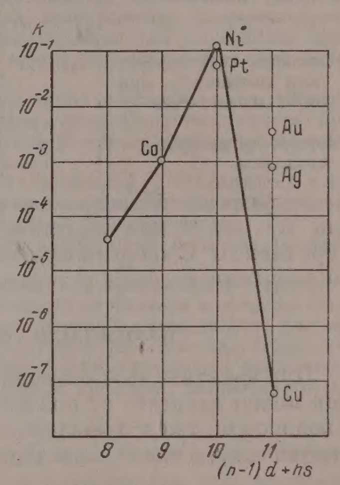


Рис. 3. Удельные каталитические активности металлов в отношении реакции изотопного обмена в молекулярном водороде при 100° C

Значения удельных каталитических активностей различных металлов приведены в табл. 2 и на рис. 3. В пределах IV периода удельная каталитическая активность возрастает от железа к никелю, для которого достигает максимального значения, и резко падает при переходе к следующему элементу — меди.

Энергии активации реакции обмена на железе, кобальте и никеле близки между собой и равны 8 *ккал/молъ*, а для меди в два раза больше.

Удельные каталитические активности никеля и платины очень близки. В противоположность этому активности в группе I *B* значительно меняются, возрастая с увеличением порядкового номера от меди к золоту.

Таблица 2

Удельные каталитические активности различных металлов

Металл	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Au
Удельная каталитическая активность при 100°, *ммоль/м²сек*	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-1}$	$5{,}9 \cdot 10^{-8}$	$6{,}9 \cdot 10^{-4}$	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$
Энергия активации, *ккал/моль*	8,1	7,9	8,0	16	—	7,0

Энергия активации реакции обмена на серебре при низких температурах так же как и для платины, очень мала (0,5 *ккал/моль*). При температуре выше 0° С энергия активации резко возрастает, но область постоянного значения не была достигнута.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ

При катализе этой реакции удельная каталитическая активность металлов может зависеть от поверхностного взаимодействия катализатора как с водородом, так и с кислородом. Наличие кислорода в реакционной смеси ограничивает число металлов, которые могут служить катализаторами

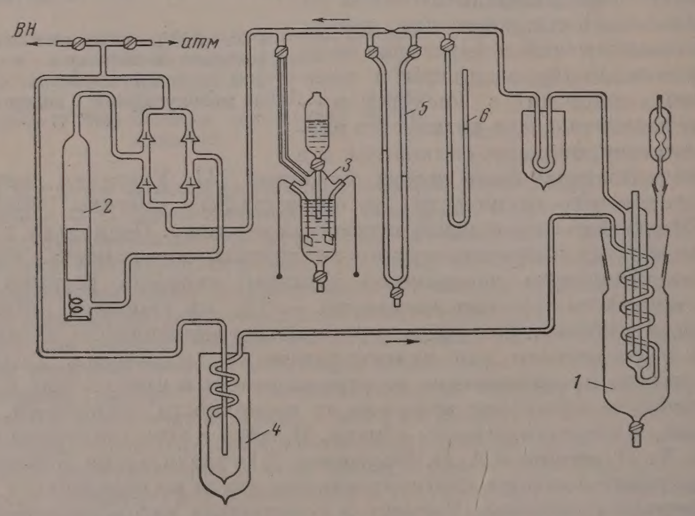


Рис. 4. Схема установки для исследования активности катализаторов в отношении реакций взаимодействия водорода с кислородом

для осуществления этой реакции без перехода в объемные окислы. Это ограничение смягчается при проведении реакции в большом избытке водорода. В этих условиях удалось исследовать каталитическую активность металлов VIII и I *B* групп периодической системы. Для некоторых металлов были выяснены пределы возможных колебаний удельной каталитической активности в зависимости от способа приготовления и величины удельной поверхности.

Методика исследования. Для измерения каталитической активности металлов в отношении реакции взаимодействия водорода с кислородом был использован стационарный циркуляционный метод, обеспечивающий постоянство скорости реакции как по времени испытания, так и по высоте слоя катализатора [7].

Схема установки приведена на рис. 4. В замкнутой системе, включающей аппарат с исследуемым катализатором *1*, обогреваемый кипящей жидкостью, и ловушку *4*, охлаждаемую смесью твердой углекислоты со спиртом, при помощи стеклянного электромагнитного насоса *2* осуществляется циркуляция реакционной смеси. Скорость циркуляции измеряется реометром *5*. В начале опыта система заполняется водородом, кислородом или каким-либо инертным газом. После этого в систему из электролизера *3* непрерывно вводятся водород и кислород в стехиометрическом соотношении. Скорость их подачи измеряется силой тока, проходящего через электролизер. Скорость циркуляции во много раз превышает количество вводимых реагентов, так что степень превращения и изменение состава газа при однократном прохождении через слой катализатора изменяются очень мало.

Если реагирующие газы вводятся в систему с постоянной скоростью, то их концентрация в циркулирующем газе возрастает до достижения стационарного значения, при котором скорость реакции равна количеству вводимой в систему реакционной смеси. Это состояние может выдерживаться сколь угодно долго.

По увеличению давления в системе (измеряемого манометром *6*) по сравнению с исходным, до начала впуска реакционной смеси, определяется состав циркулирующего газа, а по нагрузке электролизера — количество сжигаемой гремучей смеси.

Варьируя нагрузку электролизера, легко снять зависимость скорости реакции от состава реакционной смеси.

Основные достоинства данного метода заключаются: 1) в прямом измерении скорости реакции; 2) в возможности измерения каталитической активности в стационарных условиях, которые могут выдерживаться сколь угодно долго; 3) в возможности поддержания постоянного состава газа и температуры по всему слою катализатора. Последнее преимущество позволяет осуществлять реакцию взаимодействия водорода с кислородом даже на активных катализаторах в области химической кинетики, исключая тормозящее влияние процессов переноса.

Влияние состава реакционной смеси. Определение каталитической активности металлов производилось при давлении около 760 *мм* и большом избытке водорода, что позволило исследовать более широкий круг металлов, не опасаясь образования фазовых окислов. В этих условиях при малых концентрациях кислорода на большинстве исследованных металлах скорость реакции прямо пропорциональна концентрации кислорода. При увеличении концентрации кислорода до определенного предела скорость реакции на железе, кобальте и никеле падает (рис. 5). Это падение сопровождается изменением порядка реакции от первого к нулевому и зачительным увличением наблюдаемой энергии активации. Предельная концентрация кислорода, при которой наступает переход к нулевому порядку, возрастает с повышением температуры и зависит от природы металла. Падение каталитической активности при повышении концентрации кислорода полностью обратимо и не связано с образованием объемного окисла. Изменение каталитических свойств металла, по-видимому, вызывается увеличением концентрации кислорода в его поверхностном слое. Так, для железа при 302° первый порядок имеет место при концентрации кислорода до 0,3% , при 254° до 0,14%, при 180° только до 0,06%, а при 135° при всех исследованных концентрациях кислорода наблюдается нулевой порядок.

Значительное влияние кислород оказывает и на каталитическую активность других металлов, в частности платины. Так, платина, находившаяся на воздухе, обладает вначале пониженной каталитической активностью, очень медленно возрастающей в процессе испытания при 100°. При снятии кислорода с поверхности платины путем обработки водородом при 500° каталитическая активность возрастает и притом тем значительнее, чем продолжительнее осуществляется восстановление водородом. Однако повышенная активность, достигнутая после длительной обработки водородом, в процессе испытания постепенно снижается, приближаясь к постоянному значению, отвечающему, по-видимому, стационарной в условиях реакции концентрации кислорода на поверхности платины. При недостаточном восстановлении водородом первоначально пониженная каталитическая

активность в процессе испытания постепенно повышается, приближаясь к тому же значению стационарной активности. Обработка кислородом в отсутствие водорода вызывает резкое падение каталитической активности.

Эти результаты показывают, что зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих компонентов в газовой фазе может быть более сложной, чем это вытекает из обычных представлений о кинетике реакций гетерогенного катализа. Изменение состава реакционной смеси меняет не только концентрации реагирующих частиц в газовой фазе и на поверхности, но может приводить, в результате взаимодействия отдельных компонентов с металлом, и к существенным изменениям его каталитических свойств.

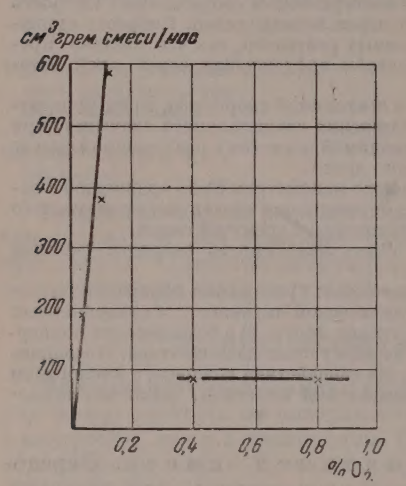


Рис. 5. Зависимость скорости реакции взаимодействия водорода с кислородом на никеле от концентрации кислорода при большом избытке водорода

Удельная активность катализаторов постоянного состава. Для возможности сравнения каталитической активности различных металлов необходимо было выяснить, в каких пределах может меняться удельная активность одного и того же металла в зависимости от способа приготовления. С этой целью была определена каталитическая активность различных платиновых катализаторов: проволоки, фольги и платинированного силикагеля [8].

Для снятия кислорода с поверхности платины все образцы катализаторов подвергались предварительной обработке водородом при 500° и выдерживались в токе реакционной смеси до достижения постоянной активности, отвечающей стационарному состоянию поверхности катализатора.

В табл. 3 сопоставлены каталитические активности исследованных образцов в стационарном состоянии при 100° С. Наблюдаемая энергия активации реакции для всех платиновых катализаторов оказалась приблизительно одинаковой, равной 11 *ккал/моль*.

Таблица 3

Удельная каталитическая активность платиновых катализаторов

Катализаторы	Платиновая проволока диаметром 0,1 *мм*	Платиновая фольга толщиной 0,2 *мм*	Платинированный силикагель, 0,2% Pt
Активность, отнесенная на 1 *г*	$1,1 \cdot 10^4$	$6,2 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^8$
Поверхность платины в *см*² на 1 *г*	20,6	6,9	$3 \cdot 10^5$
Удельная каталическая активность в $\frac{\text{см}}{\text{час.}} \cdot 10^{-2}$	5,3	9,0	14,0

Хотя поверхность и каталитическая активность, отнесенные к 1 *г* платины, меняются у исследованных образцов почти в 10^5 раз, удельная каталитическая активность, отнесенная к единице поверхности платины, меняется менее чем в три раза, т. е. сохраняется приблизительно

динаковой. Аналогичный результат был получен и для других металлов, сследованных в состоянии различной дисперсности. Эти данные свидетельствуют о том, что удельная каталитическая активность металлов одинакового состава в отношении реакции окисления водорода сохраняется приблизительно постоянной при изменении в широких пределах размера кристаллитов, температуры прогрева и других условий приготовления и, следовательно, может быть использована для характеристики каталитических свойств вещества.

Удельные каталитические активности различных металлов. Была определена удельная каталитическая активность железа, кобальта, никеля, родия, палладия, меди, серебра и золота, главным образом в массивном состоянии (в виде проволоки, фольги или стружки). Содержание кислорода в водороде не превышало 2%. При каждой температуре определялась зависимость скорости реакции от концентрации кислорода. Испытания велись длительно, до достижения стационарного состояния поверхности катализатора. Удельная каталитическая активность характеризовалась числом $см^3$ гремучей смеси, реагировавшей в 1 час на 1 $см^2$ поверхности катализатора.

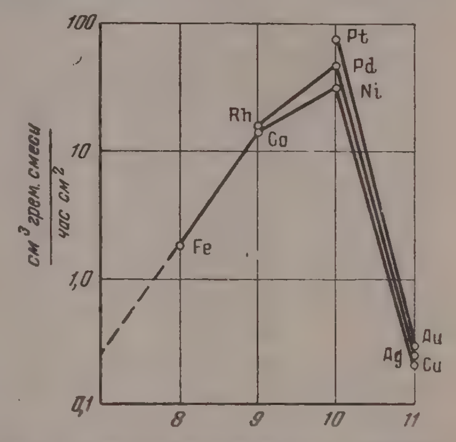


Рис. 6. Удельные каталитические активности металлов в отношении реакции взаимодействия водорода с кислородом в избытке водорода при 180° С

На рис. 6 приведены удельные каталитические активности исследованных металлов при 180° С [9]. Как видно из этих данных, удельная каталитическая активность в пределах длинных периодов системы Д. И. Менделеева первоначально возрастает, достигая максимума у никеля, палладия и платины, после чего снижается (почти на два порядка) при переходе к следующим металлам группы I B. Металлы IV периода, расположенные перед железом (ванадий, хром и марганец), в условиях испытания покрываются окисной пленкой; их активность приблизительно в 10 раз ниже активности железа. Цинк при испытании каталитической активности тоже окислялся; его каталитическая активность очень мала.

Металлы одинаковых групп в разных периодах обладают близкой каталитической активностью. Максимальное различие наблюдается у наиболее активных металлов (Ni, Pd, Pt), удельная каталитическая активность которых возрастает от IV к VI периоду.

СИНТЕЗ АММИАКА ИЗ ВОДОРОДА И АЗОТА

Удельная каталитическая активность металлов в отношении реакции синтеза аммиака должна зависеть от характера их поверхностного взаимодействия с азотом, поскольку лимитирующим этапом этой реакции, как показал М. И. Темкин [10], является хемосорбция азота.

Исследование каталитической активности железа, кобальта и никеля в отношении реакции синтеза аммиака проводилось при атмосферном давлении проточно-циркуляционным методом, предложенным М. И. Темкиным, С. Л. Киперманом и Л. И. Лукьяновой [11].

Хром, обладавший очень низкой активностью, исследовался в обычной проточной установке. Кроме того, определялась удельная каталитическая

активность железа, кобальта, никеля и меди в отношении обратной реакции разложения аммиака [12].

Было установлено, что для всех исследованных металлов справедливо кинетическое уравнение М. И. Темкина и В. А. Пыжева [13]:

$$\frac{dp_{NH_3}}{d\tau} = k_1 p_{N_2} \left(\frac{p^3_{H_2}}{p^2_{NH_3}} \right)^{\alpha} - k_2 \left(\frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}} \right)^{1-\alpha}, \qquad (2)$$

где p_i— парциальные давления азота, водорода и аммиака; k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций; τ — время реакции; α — постоянная. Значения постоянной α оказались, однако, различными для разных металлов: для хрома $\alpha = 0{,}8$, для железных катализаторов $\alpha=0{,}5$, для кобальта $\alpha=0{,}1$ и для никеля $\alpha=0{,}25$. Вследствие этого нельзя было сравнивать удельные активности разных металлов по величине констант скорости. Поэтому за меру удельной каталитической активности была принята скорость реакции при одинаковом составе реакционной смеси, определяемая числом *см*³ аммиака, образующихся на 1 *м*² катализатора в час.

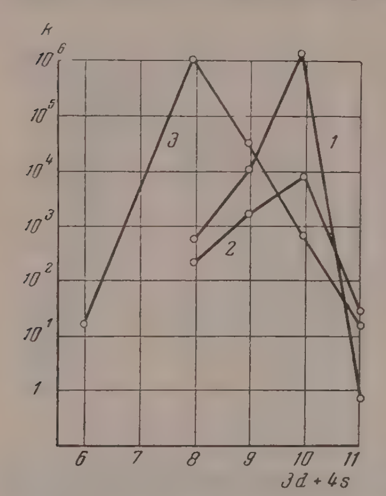


Рис. 7. Удельные каталитические активности металлов 4-го периода. *1* — изотопный обмен в молекулярном водороде при 100° С; *2* — взаимодействие водорода с кислородом в избытке водорода при 180° С; *3* — синтез аммиака из водорода и азота при 450° С

На рис. 7 (кривая *3*) представлены значения удельных активностей хрома, железа, кобальта и никеля в отношении реакции синтеза аммиака. На кривую нанесена также удельная активность меди, вычисленная путем сравнения активностей меди и никеля в отношении реакции разложения аммиака. Как видно из рисунка, удельные каталитические активности металлов IV периода в отношении реакции синтеза аммиака проходят через резко выраженный максимум, однако по сравнению с ранее рассмотренными реакциями изотопного обмена в водороде и окисления водорода положение максимума смещено от никеля к железу. Энергия активации на всех исследованных металлах оказалась близкой и равной в среднем 55 *ккал/моль*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные выше результаты исследования трех каталитических реакций позволяют сделать некоторые общие выводы. Так, заслуживают внимания данные о малой зависимости удельной каталитической активности металлических катализаторов от способа приготовления и величины удельной поверхности. Этот вывод находится в соответствии с данными об удельных каталитических активностях металлов в отношении некоторых других реакций.

По-видимому, во всех этих случаях в условиях реакции достигается приблизительно одинаковое стационарное состояние поверхности металла независимо от условий приготовления катализатора. Первоначальные различия в структуре поверхности отдельных образцов отступают на второй план по сравнению с изменениями, возникающими под влиянием воздействия реагирующих веществ, одинаковыми в стационарном состоянии для катализаторов постоянного состава.

Химический состав, а не первоначальная структура поверхности, является ведущим фактором, определяющим каталитическую активность.

В литературе встречается много данных, не согласующихся с этим выводом. Отчасти это можно объяснить недостаточным вниманием, уделявшимся в старых работах опеделению поверхности активного компонента катализатора и особенно влиянию процессов переноса, определяющих степень использования внутренней поверхности. Кроме того, не всегда удается при вариации способов приготовления катализаторов полностью избежать изменений состава. Существенные изменения состава происходят под воздействием самих реагирующих веществ и при медленном установлении стационарного состояния могут приводить к заметным колебаниям активности, как, например в случае окисления водорода на металлах.

Вместе с тем не следует придавать выводу о приблизительном постоянстве удельной каталитической активности универсального значения. Он ограничивается возможностью различного развития разных граней кристаллов катализатора, удельная каталитическая активность которых может существенно различаться. В случае неоднородных многокомпактных катализаторов сложных реакций, отдельные этапы которых протекают на разных частях катализатора, удельная активность и избирательность могут значительно изменяться при постоянном общем составе в зависимости от полноты смешения отдельных компонентов. Не исключено, наконец, что при низких температурах могут в отдельных случаях длительное время сохраняться сильно деформированные структуры, удельная каталитическая активность которых отлична от активности стабильных структур.

Эти ограничения не меняют основного вывода об определяющем значении химического состава катализатора для удельной каталитической активности.

Для трех исследованных реакций зависимость удельной каталитической активности от химической природы металла представлена на рис. 7. Для реакций изотопного обмена в молекулярном водороде и взаимодействия водорода с кислородом зависимости очень близки. Удельная каталитическая активность возрастает с увеличением числа электронов, достигая максимума у последних элементов VIII группы, и резко падает при переходе к следующим элементам группы I B. Аналогичная зависимость наблюдалась и для некоторых других реакций, протекающих с участием водорода. Рост удельной каталитической активности при переходе от железа к никелю наблюдал Бик [14] при исследовнии реакции гидрирования этилена на пленках металлов. Данные Кембэлла [15] по обмену дейтерия с аммиаком и этаном на различных металлах также указывают на увеличение активности при переходе от железа к никелю и резкое снижение при переходе к меди.

Интересно сопоставить изменение удельной каталитической активности с некоторыми другими свойствами исследованных металлов. Как видно из данных табл. 4, параметр решетки исследованных металлов IV периода меняется незначительно. В частности, падение удельной каталитической активности в отношении реакций изотопного обмена и окисления водорода при переходе от никеля к меди нельзя объяснить увеличением параметра решетки с 2,48 до 2,55 Å, так как для платины активность мало отличается от активности никеля, несмотря на увеличение параметра до 2,71 Å.

Отсюда можно заключить, что решающим фактором, определяющим каталитическую активность металла в отношении указанных реакций, является не параметр решетки, а химические свойства металла, его электронная структура.

Более неожиданным является отсутствие прямой связи между каталитической активностью и величиной работы выхода электронов. Следует, однако, учесть, что значения работы выхода, приведенные в табл. 4, от-

Таблица 4

Сопоставление удельной каталитической активности с некоторыми свойствами исследованных металлов

	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Pt
Тип кристаллической решетки	куб. объемн. центр.	куб. объемн. центр.	куб. гранецентр.	куб. гранецентр.	куб. гранецентр.	куб. гранецентр.
Расстояние между ближайшими атомами, Å	2,49	2,58	2,51	2,48	2,55	2,71
Работа выхода электрона, eV	4,62	4,33	4,41	4,61	4,29	5,36
Число неспаренных электронов в d-зоне	0,2	2,2	1,71	0,6	нет	0,6
Удельная каталитическая активность в отношении: изотопного обмена водорода при 100° С, *г моль/м²сек*	—	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-1}$	$5{,}9 \cdot 10^{-8}$	$3{,}4 \cdot 10^{-2}$
Окисление водорода *мл* H_2/*см² час*, 180°	—	1,3	9,4	20	0,27	
Синтеза аммиака 450°, $x=22$; *мл* H_2/*м²час*	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	9,5	$3{,}2 \cdot 10^{-1}$	$5{,}1 \cdot 10^{-3}$	$(2 \cdot 10^{-4})$	

носятся к чистой поверхности металла, в условиях же протекания каталитической реакции в результате поверхностного взаимодействия металла с компонентами реакционной смеси работа выхода электрона может существенно измениться.

Отчетливо проявляется зависимость удельной каталитической активности от числа неспаренных электронов в d-зоне металла. Для реакции изотопного обмена в молекулярном водороде максимум удельной каталитической активности лежит у последних металлов VIII группы, т. е. соответствует почти полному заполнению d-зоны. Завершение заполнения d-зоны при переходе от никеля к меди и от платины к золоту приводит к резкому снижению каталитической активности. Металлы с одинаковым заполнением d-зоны (никель и платина) обладают близкой активностью.

Электронная структура металла определяет характер и энергию поверхностного взаимодействия с водородом.

На металлах с незаполненной d-зоной (железо, никель) адсорбция водорода протекает с большой скоростью и, даже при низких давлениях, отвечает покрытию большей части поверхности. При адсорбционно-десорбционном механизме обмена максимальная скорость реакции соответствует заполнению поверхности хемосорбированных водородом приблизительно наполовину. Поэтому падение энергии связи водорода с поверхностью металла, соответствующее уменьшению числа неспаренных электронов в d-зоне, в ряду железо, кобальт, никель приводит к увеличению удельной каталитической активности. При переходе к следующему металлу — меди, с заполненной d-зоной, энергия связи водорода с поверхностью металла и скорость хемосорбции резко уменьшаются. Медь, хемосорбирует водород с заметной скоростью лишь при высоких температурах (выше 400° С). В соответствии с этим очень мала и удельная каталитическая активность меди в отношении реакции обмена атомами водорода. Интересно отметить, что энергия активации адсорбции водорода на меди со-

ставляет 20 *ккал/моль* [16], что довольно близко к найденной нами величине энергии активации реакции обмена.

Недавно Доуден и Маккензи [17], исследуя протекание реакции: $H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD$, в присутствии окислов металлов IV периода пришли к выводу, что удельная каталитическая активность определяется главным образом числом неспаренных d-электронов иона металла.

Наибольшей активностью обладают окислы с небольшим числом неспаренных d-электронов иона металла (Cr_2O_3, Co_3O_4, NiO). Окислы, в которых ион металла не имеет неспаренных d-электронов, а также окислы с большим числом неспаренных d-электронов иона металла, обладают низкой каталитической активностью.

Возможно, что и в случае металлов удельная каталитическая активность в отношении реакции изотопного обмена водорода имеет второй максимум в начале длинных периодов, при малом числе $(n-1)_d + n_s$-электронов. В связи с этим интересны наблюдения Веллера и Райта [18] о высокой каталитической активности гидридов кальция и бария в отношении реакций обмена и гидрирования. Существенно, что наибольшая активность достигается в условиях, когда катализатор содержит, наряду с фазой гидрида, также и фазу металла.

Удельная каталитическая активность металлов в отношении реакции окисления водорода меняется в пределах IV периода, так же как и для реакции изотопного обмена. Это позволяет заключить, что и для этой реакции определяющим фактором является энергия связи водорода с поверхностью металла. В противоположность этому для реакции синтеза аммиака из азота и водорода, при которой лимитирующим этапом является хемосорбция азота, максимум удельной каталитической активности, как видно из кривой *3* рис. 7, смещен в сторону меньшего числа d-электронов и лежит у железа. Удельная каталитическая активность никеля в отношении этой реакции на три порядка ниже активности железа. Энергия связи азота с металлами IV периода снижается по мере заполнения d-зоны. При этом уменьшение энергии связи при хемосорбции азота происходит гораздо резче, чем при хемосорбции водорода. Так, по данным Трепнэлла [19] при 0° С водород хемосорбируется на железе и никеле и не сорбируется на меди, в то время как азот хемосорбируется на железе и не сорбируется ни на никеле, ни на меди. По-видимому, энергия связи азота на поверхности железа наиболее близка к оптимальному значению для процесса синтеза аммиака; на хроме она слишком велика, в результате чего очень медленно протекают последующие этапы гидрирования хемосорбированного азота, на никеле же энергия хемосорбции азота слишком мала, и сорбция происходит очень медленно. Это согласуется и с найденными нами значениями коэффициента α в уравнении Темкина — Пыжева для различных металлов. Согласно представлениям М. И. Темкина, для области средних заполнений α означает, какую долю составляет изменение энергии активации от соответствующего изменения теплоты сорбции и обычно близко к 0,5. Данные по кинетике синтеза аммиака можно аппроксимировать при помощи уравнения Темкина — Пыжева и вне области средних заполнений поверхности азотом, но тогда коэффициент α утрачивает указанный физический смысл и меняет свое значение. При этом в случае малых заполнений α приближается к нулю, при большом заполнении — к единице.

Полученные нами значения коэффициента α для хрома, кобальта и никеля можно объяснить тем, что при осуществлении реакции синтеза аммиака на этих металлах покрытие поверхности азотом не отвечает области средних заполнений. В случае хрома ($\alpha = 0{,}8$) покрытие поверхности азотом выше, а для кобальта ($\alpha = 0{,}1$) и никеля ($\alpha = 0{,}25$) ниже, чем в области средних заполнений.

Полученные результаты позволяют заключить, что удельная каталитическая активность переходных металлов резко меняется в зависимости от степени заполнения d-зоны, причем максимуму удельной каталитиче-

ской активности для разных реакций соответствует различная степень заполнения d-зоны.

Электронные структуры даже соседних в периодической системе металлов значительно отличаются друг от друга. Не исключено, что в отношении каталитической активности наиболее выгодной была бы определенная промежуточная структура. С этой точки зрения представляет интерес применение в качестве катализаторов сплавов металлов, для которых возможно непрерывное регулирование электронной структуры. В настоящее время использование катализаторов-сплавов весьма ограничено, что, по-видимому, связано с трудностью приготовления сплавов каталитически активных металлов с достаточно развитой поверхностью. Несомненно, что после преодоления этой трудности катализаторы на основе сплавов металлов получат широкое распространение в химической промышленности.

ВЫВОДЫ

1. Исследована каталитическая активность переходных металлов в отношении реакций изотопного обмена водорода, окисления водорода и синтеза аммиака из азота и водорода.

Удельная каталитическая активность металлических катализаторов одного состава, но приготовленных различными способами, оказалась одного порядка. Это позволило заключить, что основным фактором, определяющим удельную каталитическую активность, является химический состав катализатора.

2. Удельная каталитическая активность в отношении реакций изотопного обмена и окисления водорода в пределах длинных периодов системы Д. И. Менделеева первоначально увеличивается с ростом порядкового номера, достигает максимума у последнего элемента VIII группы и резко снижается при переходе к металлам группы I *B*. Для реакции синтеза аммиака удельная каталитическая активность меняется аналогично, но максимум активности лежит не у последнего, а у первого металла VIII группы. Высказано предположение, что появление максимума удельной каталитической активности связано с тем, что энергия связи хемосорбированных металлами водорода и азота снижается в пределах длинных периодов по мере заполнения d-зоны, максимальной же скорости реакции соответствуют определенные средние значения энергии связи реагирующих веществ с поверхностью катализатора.

3. Установлено, что каталитические свойства металлов могут существенно меняться в результате взаимодействия с компонентами реакционной смеси.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила
7.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Борисова, М. А. Проскурнин, Acta phys. chim. URSS, 4, 819, 1936.
2. Г. К. Боресков, А. П. Карнаухов, Журн. физ. химии, 26, 1814, 1952.
3. М. А. Авдеенко, Г. К. Боресков и М. Г. Слинько, Сборник трудов Совещания по применению изотопов в исследованиях гетерогенного катализа, Изд-во АН СССР, Москва, 1957.
4. В. С. Чесалова, Удельная каталитическая активность платины, Диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва, 1953; В. С. Чесалова, Г. К. Боресков, ДАН, 85, 376, 1952.
5. Р. Х. Бурштейн, А. Н. Фрумкин, Trans. Farad. Soc., 28, 272, 1932
6. Р. Х. Бурштейн, Журн. физ. химии, 12, 185, 1938.
7. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, А. Г. Филиппова, ДАН, 92, 353, 1953.

8. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько и В. С. Чесалова, Журн. физ. химии, 30, 2787, 1956.
9. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, А. Г. Филиппова, Р. Н. Гурьянова, ДАН, 94, 713, 1953.
0. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 24, 1312, 1950; М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Журн. физ. химии, 21, 927, 1947.
1. М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Л. И. Лукьянова, ДАН, 74, 753, 1950.
2. О. Ф. Щеглов, Г. К. Боресков и М. Г. Слинько, ДАН, 105, 123, 1955.
3. М. И. Темкин, В. А. Пыжев, Журн. физ. химии, 13, 851, 1939.
4. O. Beeck, Disc. Farad. Soc., 8, 118, 1950.
5. C. Kemball, Proc. Roy. Soc. 214, 413, 1952.
6. T. Kwan, Advances in Catalysis, 6, 67, 1954.
7. D. A. Dowden, N. Mackenzie and B. Trapnell, Proc. Roy. Soc, 237, 245, 1956.
8. S. Weller, L. Wright, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 5302, 5948, 1954.
9. B. M. W. Trapnell, Chemisorbtion, London, 1955, стр. 173.

ТОПОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММ РАВНОВЕСИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМ. II

Л. С. Палатник и И. М. Копелиович

В предыдущей статье [1] был предложен топоаналитический метод построения и исследования плоских сечений диаграмм равновесия тройных и четверных систем, образующих простые эвтектические сплавы.

В [1] было показано, что способ вывода всех уравнений гиперповерхностей, конструкция полученных формул, а также принятые в работе обозначения дают возможность обобщить полученные результаты на системы с любым количеством компонентов. В настоящей статье дается обобщение полученных в [1] результатов на n-компонентную систему, образующую простые эвтектические сплавы.

Пусть имеется указанная система с компонентами $A_1, A_2, \ldots, A_n$. Для аналитического описания системы будем применять декартову косоугольную систему координат $x^{(2)}, x^{(3)}, \ldots, x^{(n)}$, где T

$$x^{(2)} = \frac{m_{A_2}}{m_{A_1} + m_{A_2} + \cdots + m_{A_n}}$$ — концентрация компонента A_2 в системе;

. . . .

$$x^{(n)} = \frac{m_{A_n}}{m_{A_1} + m_{A_2} + \cdots + m_{A_n}}$$ — концентрация компонента A_n в системе;

концентрация компонента A_1: $x^{(1)} = 1 - x^{(2)} - \ldots - x^{(n)}$;

$$0 \leqslant x^{(1)},\ x^{(2)}, \ldots, x^{(n)} \leqslant 1;$$

T — температура.

Углы между любыми концентрационными осями составляют 60°, ось T перпендикулярна всем осям $x^{(2)}, x^{(3)}, \ldots, x^{(n)}$. Таким образом, концентрационные оси в интервалах [0, 1] образуют концентрационный симплекс $A_1A_2 \ldots A_n$.

В дальнейшем будем применять те же упрощающие предположения и те же обозначения, что в [1]. В частности, будем считать, что гиперповерхность ликвидуса системы аппроксимирована участками гиперплоскостей.

Поверхность ликвидуса системы состоит из $C_n^1 = n$ гиперплоскостей. Каждая из таких гиперплоскостей $(n-1)$-мерности проходит через точку плавления какого-либо компонента и $n-1$ точек «соседних» двойных эвтектик. Точка плавления компонента по-прежнему [1] рассматривается как «одинарная» эвтектика.

Уравнение гиперплоскости $E_1E_{12} \ldots E_{1n}$:

$$\begin{vmatrix} x^{(2)} - x_1^{(2)} & x^{(3)} - x_1^{(3)} & \ldots & x^{(n)} - x_1^{(n)} & T - T_1 \\ x_{12}^{(2)} - x_1^{(2)} & x_{12}^{(3)} - x_1^{(3)} & \ldots & x_{12}^{(n)} - x_1^{(n)} & T_{12} - T_1 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x_{1n}^{(2)} - x_1^{(2)} & x_{1n}^{(3)} - x_1^{(3)} & \ldots & x_{1n}^{(n)} - x_1^{(n)} & T_{1n} - T_1 \end{vmatrix} = 0. \qquad (1,$$

Уравнение гиперплоскости $E_2E_{21}\ldots E_{2n}$:

$$\begin{vmatrix} x^{(2)}-x_2^{(2)} & x^{(3)}-x_2^{(3)} & \ldots & x^{(n)}-x_2^{(n)} & T-T_2 \\ x_{21}^{(2)}-x_2^{(2)} & x_{21}^{(3)}-x_2^{(3)} & \ldots & x_{21}^{(n)}-x_2^{(n)} & T_{21}-T_2 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x_{2n}^{(2)}-x_2^{(2)} & x_{2n}^{(3)}-x_2^{(3)} & \ldots & x_{2n}^{(n)}-x_2^{(n)} & T_{2n}-T_2 \end{vmatrix} = 0. \qquad (1,2)$$

. . . .

Уравнение гиперплоскости $E_n\ E_{n1}\ldots E_{n,n-1}$:

$$\begin{vmatrix} x^{(2)}-x_n^{(2)} & x^{(3)}-x_n^{(3)} & \ldots & x^{(n)}-x_n^{(n)} & T-T_n \\ x_{n1}^{(2)}-x_n^{(2)} & x_{n1}^{(3)}-x_n^{(3)} & \ldots & x_{n1}^{(n)}-x_n^{(n)} & T_{n1}-T_n \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x_{n,n-1}^{(2)}-x_n^{(2)} & x_{n,n-1}^{(3)}-x_n^{(3)} & \ldots & x_{n,n-1}^{(n)}-x_n^{(n)} & T_{n,n-1}-T_n \end{vmatrix} = 0. \qquad (1,n)$$

Гиперповерхность ликвидуса разделяет n-мерный объем существования жидкой фазы и n-мерный объем первичной кристаллизации. Гиперповерхность $(n-1)$-мерности, разделяющая n-мерный объем первичной кристаллизации и n-мерный объем вторичной кристаллизации, состоит из $2C_n^2$ «линейчатых» гиперповерхностей. Каждая такая гиперповерхность образуется движением симплекса $A_1A_2\ldots A_{n-1}$ всеми своими вершинами, кроме одной, по гиперповерхности $(n-2)$-мерности двойных эвтектик, а оставшейся вершиной по соответствующему температурному ребру чистого компонента. Движущийся симплекс $A_1A_2\ldots A_{n-1}$ при своем движении остается перпендикулярным (всеми своими ребрами) оси T. Гиперповерхность $[(n-2)$-мерности$]$ двойных эвтектик является гиперплоскостью $[(n-2)$-мерности$]$ пересечения двух гиперплоскостей $[(n-1)$-мерности$]$ ликвидуса и проходит через точку какой-либо двойной эвтектики и $n-2$ соседние точки тройных эвтектик.

Выведем уравнение линейчатой гиперповерхности $E_{12}\ E_{123}\ldots E_{12n}\ 1$, образованной движением указанного симплекса своими $n-2$ вершинами по гиперплоскости двойных эвтектик $E_{12}E_{123}\ldots E_{12n}$ и оставшейся вершиной по ребру чистого компонента $1\,(A_1E_1)$.

Уравнение $E_{12}E_{123}\ldots E_{12n}$ есть уравнение гиперплоскости $(n-2)$-мерности в пространстве n измерений:

$$\begin{vmatrix} x^{(2)}-x_{12}^{(2)} & x^{(3)}-x_{12}^{(3)} & \ldots & x^{(n)}-x_{12}^{(n)} \\ x_{123}^{(2)}-x_{12}^{(2)} & x_{123}^{(3)}-x_{12}^{(3)} & \ldots & x_{123}^{(n)}-x_{12}^{(n)} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x_{12n}^{(2)}-x_{12}^{(2)} & x_{12n}^{(3)}-x_{12}^{(3)} & \ldots & x_{12n}^{(n)}-x_{12}^{(n)} \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} x^{(3)}-x_{12}^{(3)} & \ldots & x^{(n)}-x_{12}^{(n)} & T-T_{12} \\ x_{123}^{(3)}-x_{12}^{(3)} & \ldots & x_{123}^{(n)}-x_{12}^{(n)} & T_{123}-T_{12} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x_{12n}^{(3)}-x_{12}^{(3)} & \ldots & x_{12n}^{(n)}-x_{12}^{(n)} & T_{12n}-T_{12} \end{vmatrix} = 0. \qquad (2)$$

Если закрепить в уравнении (2) $T=T^*$, то получим уравнение гиперплоскости $(n-3)$-мерности, натянутой на $n-2$ вершины симплекса.

Уравнение пучка гиперплоскостей $(n-2)$-мерности, проходящих через указанную гиперплоскость, будет

$$\begin{vmatrix} x^{(2)}-x_{12}^{(2)} & x^{(3)}-x_{12}^{(3)} & \dots & x^{(n)}-x_{12}^{(n)} \\ x_{123}^{(2)}-x_{12}^{(2)} & x_{123}^{(3)}-x_{12}^{(3)} & \dots & x_{123}^{(n)}-x_{12}^{(n)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{12n}^{(2)}-x_{12}^{(2)} & x_{12n}^{(3)}-x_{12}^{(3)} & \dots & x_{12n}^{(n)}-x_{12}^{(n)} \end{vmatrix} +$$

$$+ k_1 \begin{vmatrix} x^{(3)}-x_{12}^{(3)} & \dots & x^{(n)}-x_{12}^{(n)} & T^*-T_{12} \\ x_{123}^{(3)}-x_{12}^{(3)} & \dots & x_{123}^{(n)}-x_{12}^{(n)} & T_{123}-T_{12} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{12n}^{(3)}-x_{12}^{(3)} & \dots & x_{12n}^{(n)}-x_{12}^{(n)} & T_{12n}-T_{12} \end{vmatrix} = 0. \qquad (3)$$

Движущимся симплексом будет та гиперплоскость из пучка (3), которая пересекает температурное ребро A_1E_1 в точке $(x_1^{(2)}=0,\ x_1^{(3)}=0, \dots, x_1^{(n)}=0,\ T^*)$. Из этого условия находится коэффициент k_1. Найдя k_1 и полагая температуру T снова произвольной (опуская звездочку при T), получаем уравнение линейчатой гиперповерхности $E_{12}\, E_{123} \dots E_{12n}\, 1$

$$\begin{vmatrix} x^{(2)}-x_{12}^{(2)} & x^{(3)}-x_{12}^{(3)} & \dots & x^{(n)}-x_{12}^{(n)} \\ x_{123}^{(2)}-x_{12}^{(2)} & x_{123}^{(3)}-x_{12}^{(3)} & \dots & x_{123}^{(n)}-x_{12}^{(n)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{12n}^{(2)}-x_{12}^{(2)} & x_{12n}^{(3)}-x_{12}^{(3)} & \dots & x_{12n}^{(n)}-x_{12}^{(n)} \end{vmatrix} +$$

$$+ k_1 \begin{vmatrix} x^{(3)}-x_{12}^{(3)} & \dots & x^{(n)}-x_{12}^{(n)} & T-T_{12} \\ x_{123}^{(3)}-x_{12}^{(3)} & \dots & x_{123}^{(n)}-x_{12}^{(n)} & T_{123}-T_{12} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{12n}^{(3)}-x_{12}^{(3)} & \dots & x_{12n}^{(n)}-x_{12}^{(n)} & T_{12n}-T_{12} \end{vmatrix}, \qquad (4)$$

где k_1 находится из условия, что уравнение (4) удовлетворяется при

$$x^{(2)}=x_1^{(2)}, \quad x^{(3)}=x_1^{(3)}, \dots, x^{(n)}=x_1^{(n)}.$$

Совершенно аналогично можно получить уравнения других линейчатых гиперповерхностей, разделяющих объем первичной кристаллизации и объем вторичной кристаллизации: $E_{12}E_{123} \dots E_{12n}\, 2$, $E_{13}E_{132} \dots E_{13n}\, 1$, $E_{13}E_{132} \dots E_{13n}\, 3, \dots, E_{n-1,n}E_{n-1,n1} \dots E_{n-1,n,n-2}\,(n-1)$, $E_{n-1,n}E_{n-1,n1} \dots$ $\dots E_{n-1,n,n-2}\, n$. Легко видеть, что все эти гиперповерхности суть поверхности второго порядка $(n-1)$ мерности в пространстве n измерений.

Гиперповерхность $(n-1)$-мерности, разделяющая объем вторичной кристаллизации и объем третичной кристаллизации, состоит из $3C_n^3$ линейчатых гиперповерхностей. Каждая из них образуется движением симплекса $A_1A_2 \dots A_{n-1}$ всеми своими вершинами, кроме двух, по гиперповерхности $(n-3)$-мерности тройных эвтектик, а оставшимися двумя вершинами по соответствующим температурным ребрам чистых компонентов. Гиперповерхность тройных эвтектик является гиперповерхностью $(n-3)$-мерности пересечения трех гиперплоскостей $(n-2)$-мерности двойных эвтектик и проходит через точку какой-либо тройной эвтектики и $n-3$ соседних точек четверных эвтектик.

Вывод уравнений указанных $3C_n^3$ линейчатых гиперповерхностей ана-огичен выводу уравнений (4) и является его простым обобщением. Напишем, например, уравнение линейчатой гиперповерхности $E_{123}E_{1234}\ldots E_{123n}12$:

$$\begin{vmatrix} x^{(2)}-x^{(2)}_{123} & x^{(3)}-x^{(3)}_{123} & \ldots & x^{(n-1)}-x^{(n-1)}_{123} \\ x^{(2)}_{1234}-x^{(2)}_{123} & x^{(3)}_{1234}-x^{(3)}_{123} & \ldots & x^{(n-1)}_{1234}-x^{(n-1)}_{123} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x^{(2)}_{123n}-x^{(2)}_{123} & x^{(3)}_{123n}-x^{(3)}_{123} & \ldots & x^{(n-1)}_{123n}-x^{(n-1)}_{123} \end{vmatrix} +$$

$$+ k_1 \begin{vmatrix} x^{(3)}-x^{(3)}_{123} & x^{(4)}-x^{(4)}_{123} & \ldots & x^{(n)}-x^{(n)}_{123} \\ x^{(3)}_{1234}-x^{(3)}_{123} & x^{(4)}_{1234}-x^{(4)}_{123} & \ldots & x^{(n)}_{1234}-x^{(n)}_{123} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x^{(3)}_{123n}-x^{(3)}_{123} & x^{(4)}_{123n}-x^{(4)}_{123} & \ldots & x^{(n)}_{123n}-x^{(n)}_{123} \end{vmatrix} +$$

$$+ k_2 \begin{vmatrix} x^{(4)}-x^{(4)}_{123} & \ldots & x^{(n)}-x^{(n)}_{123} & T-T_{123} \\ x^{(4)}_{1234}-x^{(4)}_{123} & \ldots & x^{(n)}_{1234}-x^{(n)}_{123} & T_{1234}-T_{123} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x^{(4)}_{123n}-x^{(4)}_{123} & \ldots & x^{(n)}_{123n}-x^{(n)}_{123} & T_{123n}-T_{123} \end{vmatrix}. \qquad (5)$$

Два коэффициента k_1 и k_2 находятся из двух условий: уравнение (5) овлетворяется при

$$x^{(2)}=x^{(2)}_1, \quad x^{(3)}=x^{(3)}_1, \ldots, x^{(n)}=x^{(n)}_1,$$

$$x^{(2)}=x^{(2)}_2, \quad x^{(3)}=x^{(3)}_2, \ldots, x^{(n)}=x^{(n)}_2.$$

Такой же конструкции будут уравнения линейчатых гиперповерхно-ей $E_{123}E_{1234}\ldots E_{123n}13$, $E_{123}E_{1234}\ldots E_{123n}23$ и т. д. Все эти гиперповерхности ть также поверхности второго порядка, (n-1)-мерности в пространстве измерений.

Рассмотрим еще общий случай. Гиперповерхность (n—1)-мерности, зделяющая объем (j—1)-й кристаллизации и объем j-й кристалли-ции, состоит из jC_n^j линейчатых гиперповерхностей. Каждая из них разуется движением симплекса $A_1\, A_2 \ldots A_{n-1}$ своими $n-j$ вершинами гиперповерхности ($n-j$)-мерности j-х эвтектик, а оставшимися -1 вершинами по соответствующим температурным ребрам чистых мпонентов. Гиперповерхность j-х эвтектик является гиперплоскостью $-j$)-мерности пересечения по j гиперплоскостей ($n-j+1$)-мерности -1)-х эвтектик и проходит через точку какой-либо j-й эвтектики и n-j едних точек ($j+1$)-х эвтектик.

Напишем уравнение одной из jC_n^j линейчатых гиперповерхностей, пример $E_{12\ldots j}E_{12\ldots j,j+1}\ldots E_{12\ldots jn}\,12\ldots(j-1)$

$$\begin{vmatrix} x^{(2)}-x^{(2)}_{12\ldots j} & x^{(3)}-x^{(3)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n-j+2)}-x^{(n-j+2)}_{12\ldots j} \\ x^{(2)}_{12\ldots j,j+1}-x^{(2)}_{12\ldots j} & x^{(3)}_{12\ldots j,j+1}-x^{(3)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n-j+2)}_{12\ldots j,j+1}-x^{(n-j+2)}_{12\ldots j} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x^{(2)}_{12\ldots jn}-x^{(2)}_{12\ldots j} & x^{(3)}_{12\ldots jn}-x^{(3)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n-j+2)}_{12\ldots jn}-x^{(n-j+2)}_{12\ldots j} \end{vmatrix} +$$

$$
+ k_1 \begin{vmatrix}
x^{(3)} - x^{(3)}_{12\ldots j} & x^{(4)} - x^{(4)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n-j+3)} - x^{(n-j+3)}_{12\ldots j} \\
x^{(3)}_{12\ldots j,j+1} - x^{(3)}_{12\ldots j} & x^{(4)}_{12\ldots j,j+1} - x^{(4)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n-j+3)}_{12\ldots j,j+1} - x^{(n-j+3)}_{12\ldots j} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
x^{(3)}_{12\ldots jn} - x^{(3)}_{12\ldots j} & x^{(4)}_{12\ldots jn} - x^{(4)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n-j+3)}_{12\ldots jn} - x^{(n-j+3)}_{12\ldots j}
\end{vmatrix} + \ldots +
$$

$$
+ k_{j-2} \begin{vmatrix}
x^{(j)} - x^{(j)}_{12\ldots j} & x^{(j+1)} - x^{(j+1)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n)} - x^{(n)}_{12\ldots j} \\
x^{(j)}_{12\ldots j,j+1} - x^{(j)}_{12\ldots j} & x^{(j+1)}_{12\ldots j,j+1} - x^{(j)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n)}_{12\ldots j,j+1} - x^{(n)}_{12\ldots j} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
x^{(j)}_{12\ldots jn} - x^{(j)}_{12\ldots j} & x^{(j+1)}_{12\ldots jn} - x^{(j+1)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n)}_{12\ldots jn} - x^{(n)}_{12\ldots j}
\end{vmatrix} +
$$

$$
+ k_{j-1} \begin{vmatrix}
x^{(j+1)} - x^{(j+1)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n)} - x^{(n)}_{12\ldots j} & T - T_{12\ldots j} \\
x^{(j+1)}_{12\ldots j,j+1} - x^{(j+1)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n)}_{12\ldots j,j+1} - x^{(n)}_{12\ldots j} & T_{12\ldots j,j+1} - T_{12\ldots j} \\
 & & & \\
x^{(j+1)}_{12\ldots jn} - x^{(j+1)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n)}_{12\ldots jn} - x^{(n)}_{12\ldots j} & T_{12\ldots jn} - T_{12\ldots j}
\end{vmatrix} = 0 \qquad (6)
$$

где коэффициенты $k_1, k_2, \ldots, k_{j-1}$ находятся из $j-1$ линейных уравнения, получающихся из условий, что (6) удовлетворяется при

$$
\begin{aligned}
x^{(2)} &= x^{(2)}_1, \quad x^{(3)} = x^{(3)}_1, \ldots, x^{(n)} = x^{(n)}_1, \\
x^{(2)} &= x^{(2)}_2, \quad x^{(3)} = x^{(3)}_2, \ldots, x^{(n)} = x^{(n)}_2, \\
& \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
x^{(2)} &= x^{(2)}_{j-1}, \quad x^{(3)} = x^{(3)}_{j-1}, \ldots, x^{(n)} = x^{(n)}_{j-1}.
\end{aligned} \qquad (7)
$$

Применим общую формулу (6) для нахождения одного из $(n-1)\,C_n^{n-1} = (n-1)\,n$ уравнений линейчатых гиперповерхностей, разделяющих объем $(n-2)$-й кристаллизации и объем $(n-1)$-й кристаллизации, а именно: уравнения линейчатой гиперповерхности $E_{12\ldots n-1}E_{12,\ldots n}\,12\ldots(n-2)$. Для этого нужно в (6) подставить $j = n-1$:

$$
\begin{vmatrix}
x^{(2)} - x^{(2)}_{12\ldots n-1} & x^{(3)} - x^{(3)}_{12\ldots n-1} \\
x^{(2)}_{12\ldots n} - x^{(2)}_{12\ldots n-1} & x^{(3)}_{12\ldots n} - x^{(3)}_{12\ldots n-1}
\end{vmatrix} +
$$

$$
+ k_1 \begin{vmatrix}
x^{(3)} - x^{(3)}_{12\ldots n-1} & x^{(4)} - x^{(4)}_{12\ldots n-1} \\
x^{(3)}_{12\ldots n} - x^{(3)}_{12\ldots n-1} & x^{(4)}_{12\ldots n} - x^{(4)}_{12\ldots n-1}
\end{vmatrix} + \ldots
$$

$$
\ldots + k_{n-3} \begin{vmatrix}
x^{(n-1)} - x^{(n-1)}_{12\ldots n-1} & x^{(n)} - x^{(n)}_{12\ldots n-1} \\
x^{(n-1)}_{12\ldots n} - x^{(n-1)}_{12\ldots n-1} & x^{(n)}_{12\ldots n} - x^{(n)}_{12\ldots n-1}
\end{vmatrix} +
$$

$$
+ k_{n-2} \begin{vmatrix}
x^{(n)} - x^{(n)}_{12\ldots n-1} & T - T_{12,\ldots n-1} \\
x^{(n)}_{12\ldots n} - x^{(n)}_{12\ldots n-1} & T_{12\ldots n} - T_{12\ldots n-1}
\end{vmatrix} = 0 \qquad (8)
$$

Коэффициенты $k_1\, k_2, \ldots, k_{n-2}$ находятся в из $n-2$ условий, аналогичных (7).

Уравнения типа (6) суть, конечно, уравнения гиперповерхностей второго порядка $(n-1)$-мерности в пространстве n измерений.

Гиперповерхность, разделяющая объем $(n-1)$-й кристаллизации от объема n-й кристаллизации, является гиперплоскостью $(n-1)$-мерности — поверхностью солидуса. Ее уравнение:

$$
T = T_{12\ldots n}. \qquad (9)
$$

Существенно отметить, что и уравнения гиперплоскостей типа (1), образующих поверхность ликвидуса, являются частным случаем уравнений (6). Действительно, если ввести в качестве множителя первого детерминанта уравнения (6) коэффициент $k_0 = 1$ и положить, как и следует для гиперповерхности, разделяющей объем существования жидкой фазы и объем первичной кристаллизации, $j = 1$, то (6) непосредственно переходит в (1,1). При этом следует еще ввести естественное обозначение:

$$x^{(n+1)} \equiv T. \tag{10}$$

Покажем, что и уравнение солидуса (9) является частным, предельным случаем уравнения (6). Действительно, при $j = n$, как и следует для гиперповерхности, разделяющей объем $(n-1)$-й кристаллизации и объем n-й кристаллизации, уравнение (6) принимает вид [учитывая (10)]:

$$(x^{(2)} - x^{(2)}_{12\ldots n}) + k_1 (x^{(3)} - x^{(3)}_{12\ldots n}) + \ldots$$
$$\ldots + k_{n-2} (x^{(n)} - x^{(n)}_{12\ldots n}) + k_{n-1} (T - T_{12\ldots n}) = 0. \tag{11}$$

Коэффициенты $k_1, k_2, \ldots, k_{n-1}$ находятся из следующих $n-1$ линейных уравнений:

$$(x^{(2)}_1 - x^{(2)}_{12\ldots n}) + k_1 (x^{(3)}_1 - x^{(3)}_{12\ldots n}) + \ldots$$
$$\ldots + k_{n-2} (x^{(n)}_1 - x^{(n)}_{12\ldots n}) + k_{n-1} (T - T_{12\ldots n}) = 0,$$
$$(x^{(2)}_2 - x^{(2)}_{12\ldots n}) + k_1 (x^{(3)}_2 - x^{(3)}_{12\ldots n}) + \ldots$$
$$\ldots + k_{n-2} (x^{(n)}_2 - x^{(n)}_{12\ldots n}) + k_{n-1} (T - T_{12\ldots n}) = 0,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$(x^{(2)}_{n-1} - x^{(2)}_{12\ldots n}) + k_1 (x^{(3)}_{n-1} - x^{(3)}_{12\ldots n}) + \ldots$$
$$\ldots + k_{n-2} (x^{(n)}_{n-1} - x^{(n)}_{12\ldots n}) + k_{n-1} (T - T_{12\ldots n}) = 0.$$

Следовательно, уравнение (11) можно записать в виде:

$$\Delta(x^{(2)} - x^{(2)}_{12\ldots n}) + \Delta_1 \cdot (x^{(3)}\ x^{(3)}_{12\ldots n}) + \ldots$$
$$\ldots + \Delta_{n-2} (x^{(n)} - x^{(n)}_{12\ldots n}) + \Delta_{n-1} (T - T_{12\ldots n}) = 0, \tag{12}$$

где

$$\Delta = \begin{vmatrix} x^{(3)}_1 - x^{(3)}_{12\ldots n} \ldots x^{(n)}_1 - x^{(n)}_{12\ldots n} & T - T_{12\ldots n} \\ x^{(3)}_2 - x^{(3)}_{12\ldots n} \ldots x^{(n)}_2 - x^{(n)}_{12\ldots n} & T - T_{12\ldots n} \\ x^{(3)}_{n-1} - x^{(3)}_{12\ldots n} \ldots x^{(n)}_{n-1} - x^{(n)}_{12\ldots n} & T - T_{12\ldots n} \end{vmatrix};$$

$$\Delta_1 = - \begin{vmatrix} x^{(2)}_1 - x^{(2)}_{12\ldots n} & x^{(4)}_1 - x^{(4)}_{12\ldots n} \ldots x^{(n)}_1 - x^{(n)}_{12\ldots n} & T - T_{12\ldots n} \\ x^{(2)}_2 - x^{(2)}_{12\ldots n} & x^{(4)}_2 - x^{(4)}_{12\ldots n} \ldots x^{(n)}_2 - x^{(n)}_{12\ldots n} & T - T_{12\ldots n} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ x^{(2)}_{n-1} - x^{(2)}_{12\ldots n} & x^{(4)}_{n-1} - x^{(4)}_{12\ldots n} \ldots x^{(n)}_{n-1} - x^{(n)}_{12\ldots n} & T - T_{12\ldots n} \end{vmatrix};$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\Delta_{n-1} = - \begin{vmatrix} x^{(3)}_1 - x^{(3)}_{12\ldots n} \ldots x^{(n)}_1 - x^{(n)}_{12\ldots n} & x^{(2)}_1 - x^{(2)}_{12\ldots n} \\ x^{(3)}_2 - x^{(3)}_{12\ldots n} \ldots x^{(n)}_2 - x^{(n)}_{12\ldots n} & x^{(2)}_2 - x^{(2)}_{12\ldots n} \\ \ldots & \ldots \\ x^{(3)}_{n-1} - x^{(3)}_{12\ldots n} \ldots x^{(n)}_{n-1} - x^{(n)}_{12\ldots n} & x^{(2)}_{n-1} - x^{(2)}_{12\ldots n} \end{vmatrix}.$$

Учтем теперь принятые в работе обозначения:

$$x_i^{(k)} = \begin{matrix} 1, \text{ при } i = k, \\ 0, \text{ при } i \neq k, \end{matrix}$$

Легко видеть, что в определителях $\Delta, \Delta_1, \ldots, \Delta_{n-2}$ последние два столбца состоят каждый из одинаковых элементов — $x_{12\ldots n}^{(n)}$ и $T - T_{12\ldots n}$. Следовательно,

$$\Delta = \Delta_1 = \Delta_2 = \cdots = \Delta_{n-2} = 0.$$

Определитель же $\Delta_{n-1} \neq 0$, так как не содержит столбцов с одинаковыми элементами.

Таким образом уравнение (12) переходит в уравнение (9).

Заметим, что для общности следует считать, что поверхность солидуса состоит из $n C_n^n = n$ линейчатых гиперповерхностей, слившихся в одну гиперплоскость.

Итак, уравнения (6) описывают все гиперповерхности (n —1)-мерности, разделяющие объемы кристаллизации, включая и поверхности ликвидуса, и поверхность солидуса.

Перейдем теперь к методу построения плоских сечений диаграмм равновесия n-компонентных систем.

Для того чтобы построить плоское изотермическое сечение диаграммы равновесия, нужно задать определенное $T = T_0$ и $n - 3$ линейных связей между концентрационными координатами $x^{(2)}$, $x^{(3)}$, ..., $x^{(n)}$. Соответствующие сечения всех гиперповерхностей типа (6) дадут прямые линии — линии фазовых переходов. Эти линии следует отложить в треугольнике, который является этим же сечением симплекса $A_1 A_2 \ldots A_n$. Линии, выходящие за границу указанного треугольника, учитывать не следует, так как они не соответствуют реальным фазовым переходам.

Для того чтобы построить плоское политермическое сечение диаграммы равновесия, нужно задать n—2 линейных связей между концентрационными координатами $x^{(2)}$, $x^{(3)}$ ..., x^n. Соответствующие сечения всех гиперповерхностей типа (6) дадут прямые и кривые линии — линии фазовых переходов. Их следует отложить на прямоугольном декартовом графике, осью абсцисс которого является это же сечение симплекса $A_1 A_2 \ldots A_n$, а осью ординат — ось температуры. Линии, выходящие за границы этого графика, также не следует учитывать.

ВЫВОДЫ

1. Предложен топоаналитический метод построения плоских сечений диаграмм равновесия n-компонентных систем, образующих простые эвтектики.

2. Выведено общее уравнение типа (6) всех гиперповерхностей, разделяющих на диаграммах равновесия n-мерные объемы кристаллизаций.

3. Для того чтобы построить изотермические или политермические плоские сечения, нужно задать только концентрации и температуры всех эвтектических точек. Расчет сечений сводится к вычислениям простых определителей.

Государственный университет им. А. М. Горького
Политехнический институт им. В. И. Ленина
Харьков

Поступила
30.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Палатник и И. М. Копелиович, Журн. физ. химии, 30, 1948, 1956.

TOPOANALYTICAL INVESTIGATION OF EQUILIBRIUM DIAGRAMS OF MULTICOMPONENT EUTECTIC SYSTEMS. II

L. S. Palatnik and *I. M. Kopeliovich*

Summary

In this study a generalization has been made of the results of the paper [1] to include utectic systems with any number of components. The main result of the study is the for ıulas (6) and (7) representing equations for all linear hypersurfaces separating regions f crystallization. These formulas, in particular, give expressions also for the hyper- lanes of the liquidus and the solidus.

For the topological construction of isothermal and polythermal plane sections o ıe multicomponent eutectic equilibrium diagrams only the melting points of the compon- nts and the binary eutectic points are required.

Calculation of the sections reduces to calculation of determinants of the type (I). he proposed system of designation makes it possible to automatically obtain the re- uired equations.

К ВОПРОСУ О РАЗМЫВАНИИ АДСОРБЦИОННЫХ ФРОНТОВ

I. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗМЫВАНИЯ

Я. В. Шевелев

Как известно, слой адсорбента можно использовать для разделения смесей (хроматография) и для очистки жидкостей или газов от примесей. Это связано с тем, что скорость продвижения примеси u в слое обратно пропорциональна ее адсобрируемости:

$$u = w/\Gamma, \qquad \Gamma = (a/c)_{\text{равнов}}.$$

Здесь Γ— адсорбируемость (коэффициент Генри); c — концентрация примеси в потоке жидкости (газа); a — величина адсорбции; w — условная скорость (объемный расход на единицу поперечного сечения слоя адсорбента).

Однако разделение (или очистка), связанная с разной скоростью продвижения компонентов (или, соответственно, примеси и носителя), ухудшается, если волна концентраций примеси расширяется по мере продвижения по слою (рис. 1). Вопрос об изменении формы адсорбционной волны — волны концентрации адсорбируемой примеси — при продвижении ее вдоль слоя адсорбента изучался многими авторами. Так, Викке [1] пришел к выводу, что при адсорбции CO углем из тока N_2 деформация переднего волнового фронта связана с медленной внутренней диффузией. А. А. Жуховицкий Я. Л. Забежинский, А. Н. Тихонов [2—4] развили теорию применительно к случаю, когда скорость адсорбции лимитируется массообменом между гранулой адсорбента и потоком, причем этот случай авторы считают характерным для адсорбции газов углем и пористым силикагелем.

Аллaндер [2] рассмотрел совместное действие разных механизмов. Он решает задачу для шихты с зернами двух размеров, при линейной кинетике на каждом зерне (внешний массообмен), получает такую же форму волны, как при продольной диффузии, и отсюда делает вывод об универсальности формы адсорбционной волны. Н. Н. Туницкий с сотрудниками [6, 7] вскрыл ряд общих закономерностей, присущих хроматографическим явлениям, которые рассматриваются со статистической точки зрения. Некоторые другие работы также посвящены попыткам обобщить закономерности размывания адсорбционной волны введением концепций «теоретических тарелок» [8, 9], «запаздывания» [10], «эффективной диффузии» [11].

Настоящая работа посвящена общей теории вопроса (применительно к линейной изотерме), выяснению законности упомянутых выше феноменологических концепций и выявлению условий, при которых решающим является тот или иной механизм размывания хроматографической волны.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Характер адсорбционной волны существенно зависит от формы изотермы. При выпуклой изотерме, когда

$$\frac{d}{da}\left(\frac{dc}{da}\right) = -\frac{d^2a}{dc^2} \Big/ \left(\frac{da}{dc}\right)^3 > 0,$$

передний фронт адсорбционной волны имеет тенденцию заостряться: скорость продвижения точек волнового фронта $w(dc/da)$ с малой концентрацией мала, и гребень волны настигает их. Поэтому при выпуклой изотерме расширение переднего фронта адсорбционной волны ограничено: чем больше кривизна, тем круче фронт *.

* Задний фронт в этом случае сильно растянут по той же причине, по какой передний заострен [12]. Однако для фронтальной хроматографии это несущественно. Аллaндер [5] показал, что тепловыделение при адсорбции по своему влиянию на форму адсорбционной волны эквивалентно уменьшению кривизны изотермы.

Но, если концентрация примеси мала и адсорбция не осложняется диссоциацией и химическим взаимодействием, изотерма спрямляется. В этом случае хроматографическая полоса может расширяться неограниченно, причем некоторые закономерности могут быть установлены без каких-либо существенных предположений о механизме процесса. Достаточно ввести в рассмотрение две вероятностные функции $p_\theta(t)$ и $p_l(X)$, определив их следующим образом. Величина $p_\theta(t)\,dt$ равна вероятности того, что молекула примеси, попав из потока в адсорбент при $t=0$, возвратится в поток в интервале времени $(t,\ t+dt)$. Аналогично $p_l(X)$ дает вероятность переноса молекулы примеси потоком между двумя актами адсорбции на расстояние X. Тогда среднее время пребывания молекулы в адсорбенте θ, средняя длина переноса — l и средние квадраты отклонения для этих величин $\sigma_\theta\theta^2$ и $\sigma_l l^2$ определяются формулами:

$$\theta=\int\limits_0^\infty p_\theta(t)\,t\,dt,\qquad \sigma_\theta\theta^2=\int\limits_0^\infty p_\theta(t)\cdot(t-\theta)^2dt,$$

$$l=\int\limits_{-\infty}^\infty p_l(X)\,X\,dX,\qquad \sigma_l l^2=\int\limits_{-\infty}^\infty p_l(X)\,(X-l)^2\,dX. \tag{2}$$

В Приложении 1 (см. в конце статьи) показано, каким образом форма адсорбционной волны $a(X,\ t)$ может быть выражена через p_θ и p_l, если примесь в начальный момент занимает в адсорбере узкую полосу. При этом оказывается, что при $t\gg\frac{\sigma_\theta+\sigma_l}{2}\theta$ квадрат ширины хроматографической полосы будет равен

$$\Delta X_{\text{ср}}^2\approx 2X_{\text{ср}}x,\qquad x=\frac{\sigma_l+\sigma_\theta}{2}l,\qquad X_{\text{ср}}\approx\frac{l}{\theta}t=ut, \tag{3}$$

$$X_{\text{ср}}=\int aX\,dX\Big/\int a\,dX,\qquad \Delta X_{\text{ср}}^2=\int a\,(X-X_{\text{ср}})^2\,dX\Big/\int a\,dX \tag{4}$$

Константа x, характеризующая скорость размывания полосы, может быть определена в хроматографическом опыте, где измеряется пространственное распределение примеси по колонне. С феноменологической точки зрения она имеет смысл длины адсорбера, эквивалентной «единице переноса» или «теоретической тарелке»*. Для иллюстрации практического значения этой константы достаточно заметить, что концентрация одного из разделяемых компонентов в центре хроматографической полосы другого пропорциональна (рис. 1):

$$\exp\left[-\left(\frac{\Gamma_1-\Gamma_2}{\Gamma}\right)^2\frac{X_{\text{ср}}}{4x}\right].$$

Вместо пространственного распределения примеси часто на опыте снимается «выходная кривая», т. е. находится изменение во времени концентрации за адсорбером. Для этого случая полезны характеристики

$$t_{\text{ср}}=\int ct\,dt\Big/\int c\,dt,\qquad \Delta t_{\text{ср}}^2=\int c\,(t-t_{\text{ср}})^2\,dt\Big/\int c\,dt. \tag{5}$$

В длинном адсорбере при $X=ut$ приближенно

$$\frac{\Delta X_{\text{ср}}^2}{X_{\text{ср}}^2}\approx\frac{\Delta t_{\text{ср}}^2}{t_{\text{ср}}^2},$$

* Автор признателен Н. А. Бриллиантову за ознакомление с подобной концепцией.

откуда

$$\Delta t_{\text{ср}}^2 \approx 2 t_{\text{ср}} \tau, \quad \tau = x / u, \quad t_{\text{ср}} \approx X / u. \tag{6}$$

Динамической константе τ чисто феноменологически можно приписать смысл «времени запаздывания» в наступлении равновесия между адсорбентом и потоком или же времени цикла, состоящего в переходе адсорбируемой частицы из потока в гранулы адсорбента и обратно [6].

Различные трактовки приводят к феноменологическим уравнениям различной формы:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial X} \approx \begin{cases} -x \cdot \dfrac{\partial^2 c}{\partial t\, \partial X} & \text{— концепция «теоретических тарелок»,} \\ \tau \cdot \dfrac{\partial^2 c}{\partial t^2} & \text{— концепция «запаздывания» [10]*,} \\ ux \dfrac{\partial^2 c}{\partial x^2} & \text{— концепция «эффективной диффузии» с коэффициентом } D_{\text{эфф}} = ux. \end{cases} \tag{7}$$

В Приложении 1 приводятся решения этих уравнений. Их пригодность выясняется путем сопоставления с выражением для профиля адсорбционной волны $a(X,t)$, полученным упомянутым выше общим методом. Показано, что в определенных границах они удовлетворительно аппроксимируют общее решение независимо от истинной при-

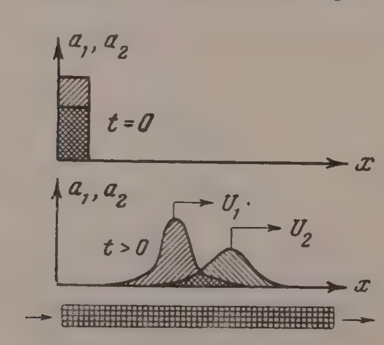


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Хроматографическое разделение двух компонентов (*1* и *2*) примеси

Рис. 2. *1* — передний фронт адсорбционной волны; лимитирует внутренняя диффузия в сферических зернах:

$$x = u\tau_i, \; \tau_i = \frac{3}{80} \frac{d^2}{D_i};$$

2 — аппроксимация переднего фронта уравнением «запаздывания», *3* — $\ln \dfrac{a_{\text{макс}}}{a_{\text{мин}}} = \left(\dfrac{X}{4x}\right)^{2/3}; \; \dfrac{X}{x} = 10^3$

роды динамических характеристик x, τ, $D_{\text{эфф}}$. Логарифмическая ширина области концентраций, где применимы уравнения (7) (все три с равным успехом), растет пропорционально кубичному корню из «числа теоретических тарелок»:

$$\ln (a_{\text{макс}} / a_{\text{мин}}) \sim (X / x)^{1/3}. \tag{8}$$

* Решение для фронтальной хроматографии, приведенное в этой работе, ошибочно.

Здесь ($a_{\text{мин}} \div a_{\text{макс}}$) — интервал концентраций, для которого можно использовать уравнения (7).

Таким образом для решения многих задач по адсорбционному разделению и очистке достаточно знать величину адсорбции (скорость переноса u) и величину динамической константы x (или τ)*, причем, как показано ниже, значение x в ряде случаев может быть предсказано по порядку величины. Вне границ (8) $a(X,t)$ не имеет ничего общего с решением уравнений (7), что иллюстрируется рис. 2, где решение уравнения (7) (вариант «запаздывание») сопоставлено с $a(X,t)$ для случая, когда лимитирует внутренняя диффузия (см. ниже и Приложение 2).

ДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМАХ РАЗМЫВАНИЯ АДСОРБЦИОННОЙ ВОЛНЫ

Причины расширения адсорбционной волны изучались многими авторами [13—20], помимо упомянутых ранее, причем рассматривался ряд механизмов размывания хроматографических полос. Ниже приведены формулы для динамических констант уравнений (7) при различных механизмах размывания.

1. Большая продольная молекулярная диффузия [13]

$$D_{\text{эфф}} = C_1 D / \Gamma, \quad x = C_1 D / w. \tag{9}$$

Здесь D — молекулярный коэффициент диффузии; $1/\Gamma$ — доля времени, в течение которого примесь находится вне гранул адсорбента**, т. е. в потоке, и диффундирует; коэффициент C_1 возникает при осреднении диффузионного потока по сечению адсорбера. Викке [13] предлагает формулу $C_1 = 1 - (1 - \varepsilon)^{2/3}$, где ε — пористость. В действительности C_1 больше, ибо большему проходному сечению сопутствует повышенный градиент концентрации. Все же, видимо, $C_1 < 1$.

2. Медленная внутренняя диффузия [1, 5, 10, 19, 20], т. е. медленное выравнивание концентрации внутри гранул адсорбента:

$$\tau = C_2 \frac{d^2}{D_i}, \quad x = C_2 \frac{wd^2}{D_i \Gamma}. \tag{10}$$

Здесь D_i — коэффициент диффузии внутри гранулы адсорбента, d — обобщенный диаметр гранулы (для цилиндра совпадает с диаметром, для шара составляет $^2/_3$ от него), коэффициент формы C_2 для сферических частиц равен $C_2 = 3/80$ [10] ***.

3. Медленное установление равновесия между поверхностью гранулы и потоком [2—5, 15—17], т. е. малый коэффициент массобмена β. Рассчитанный на единицу объема коэффициент β входит в уравнения следующим образом (принято $D_i = \infty$, т. е. $a_{\text{ср}} = a_{\text{гр}}$):

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta (c - c_{\text{равнов.}}) = \beta \left(c - \frac{a}{\Gamma} \right)$$

Отсюда легко находится операционная связь между a и Γc:

$$g_i^*(s) = \frac{a^*(s)}{\Gamma c^*(s)} = \frac{1}{1 + s\Gamma/\beta}$$

---

* Такой же феноменологический подход полезен при рассмотрении работы регенератора. Роль Γ играет здесь отношение теплоемкостей насадки и газа.

** Здесь и в дальнейшем предполагается, что адсорбция велика, т. е. $\Gamma \gg 1$.

*** Этот коэффициент неправильно определен Викке [13, 14]. В общем случае $\tau = -dg_i^*/ds|_{s=0}$, где $g_i^*(s) = a^*_{\text{ср}}(s) / a^*_{\text{гр}}(s)$ — отношение преобразованных по Лапласу концентраций примеси: средней по объему гранулы и граничной. Например для пластины

$$g_i^*(s) = \operatorname{th} \sqrt{sd^2/16D_i} \Big/ \sqrt{sd^2/16D_i}, \quad C_2 = 1/48.$$

и далее выражение для τ*

$$\tau = -\frac{dg_i^*}{ds}\Big|_{s=0} = \frac{\Gamma}{\beta}.$$

Согласно ряду измерений [15, 21] скорость массообмена в хаотической засыпке растет пропорционально корню квадратному из скорости потока и почти не зависит от вязкости (см. ниже). Следовательно,

$$\beta = C_3\left(\frac{wD}{d^3}\right)^{1/2}, \quad \tau = \frac{\Gamma}{C_3}\left(\frac{d^3}{wD}\right)^{1/2}, \quad x = \frac{d}{C_3}\left(\frac{wd}{D}\right)^{1/2}. \tag{11}$$

4. Грануляционный эффект [11, 14] и «вихревая» диффузия [14]. Поле скоростей в потоке, омывающем гранулы адсорбента, неравномерно, и это приводит к продольному перемешиванию, которое можно охарактеризовать коэффициентом продольной диффузии $D_{\parallel}$. Коэффициент этот пропорционален скорости потока и диаметру гранул

$$D_{\parallel} = k_{\parallel} wd, \qquad D_{эфф} = \frac{k_{\parallel} wd}{\Gamma}, \qquad x = k_{\parallel} d. \tag{12}$$

5. Не рассмотренный ранее эффект — стеночный. Он связан с изменением скорости u вблизи стенки, т. е. с некоторой неоднородностью поля скоростей, и в этом смысле подобен грануляционному эффекту. Подробное рассмотрение показывает, что влияние стенки выражается зависимостью

$$x = \text{const}\cdot d \tag{13}$$

К р и т е р и а л ь н ы е у р а в н е н и я д л я д и н а м и ч е с к о й к о н с т а н т ы. Целесообразно ввести безразмерные характеристики $h = x/d$ и $\text{Pe} = wd/D$ и рассматривать результаты измерений динамических характеристик x, τ в координатах $\lg h \div \lg \text{Pe}$. Число h показывает, выражаясь нестрого, сколько слоев гранул адсорбента составляют «теоретическую тарелку», величина Pe — диффузионное число Пекле. В этих обозначениях

$$h_1 = \frac{C_1}{\text{Pe}}, \quad h_2 = \left(\frac{D}{D_i\Gamma}\right) C_2 \text{Pe}, \quad h_3 = \frac{\sqrt{\text{Pe}}}{C_3}, \quad h_4 = k_{\parallel}, \quad h_5 = \text{const}, \tag{14}$$

т. е.

$$h = \frac{C_1}{\text{Pe}} + \left(\frac{D}{D_i\Gamma}\right) C_2 \text{Pe} + \frac{\sqrt{\text{Pe}}}{C_3} + k_{\parallel} + h_5. \tag{15}$$

Если $C_2 \dfrac{D}{D_i\Gamma} > 1$, то в координатах $\lg h \div \lg \text{Pe}$ получаются две прямые: с наклоном $-45°$ при малых Pe и $+45°$ при больших Pe. Третий, четвертый и пятый эффекты при этом не могут сказываться. Такое положение часто имеет место для ионообменных смол [6, 18—20]. При адсорбции на угле и пористом силикагеле обычно D_i велико благодаря диффузии по стенкам пор (фольмеровская диффузия) [2, 22–24]. При этом если по-

---

* Записанное в операционной форме уравнение баланса примеси

$$sa^* + w\frac{\partial c^*}{\partial X} = D\frac{\partial^2 c^*}{\partial X^2}, \quad a^* = g^*\Gamma c^*, \quad g^*(0) = 1$$

имеет при больших X решение

$$a^* \sim \exp\left[-\frac{sX}{u} g^* \frac{\sqrt{1 + 4sDg^*/\Gamma u^2} - 1}{2sDg^*/\Gamma u^2}\right].$$

Отсюда

$$t_{ср} = -d\ln(a^*/ds)\big|_{s=0} \approx X/u, \quad \Delta t_{ср}^2 = \frac{d^2(a^*\exp st_{ср})}{a^* ds^2}\Big|_{s=0} \approx 2t_{ср}\tau$$

(с точностью до $\Delta t_{ср}^2 / t_{ср}^2$), причем $\tau = \dfrac{D}{\Gamma u^2} - \dfrac{dg^*}{ds}\Big|_{s=0}$. Методом перевала можно также получить решение, удовлетворяющее в интервале (8) любому из уравнений (7).

…ителем служит газ, то для достаточно низких температур (большие значения $D_i\Gamma$) и высоких давлений (малые D) оказывается $C_2\frac{D}{D_i\Gamma}\ll 1$. Тогда, по крайней мере при не очень больших Ре, могут играть роль лишь первый, третий, четвертый и пятый эффекты.

Ниже анализируются экспериментальные данные о размывании адсорбционной волны и выявляются области, где существенна либо малая скорость массообмена (большие Ре), либо продольная молекулярная диффузия (малые Ре). Поскольку экспериментально грануляционный и стеночный эффекты, существенные при Ре$\sim$1, трудно различить, здесь дается лишь оценка их суммарного действия. Сравнение этих эффектов будет проведено в дальнейшем теоретическим путем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О РАЗМЫВАНИИ АДСОРБЦИОННОЙ ВОЛНЫ И ИХ АНАЛИЗ

На рис. 3 показана зависимость h (Ре), найденная при адсорбции углем АГ - 2 радиоактивных Хе и Kr из потока Не (рис. 3). В этих экспериментах прослежен переход от первого к третьему механизму размытия хроматографической полосы*. Значительный разброс точек объясняется как недо-

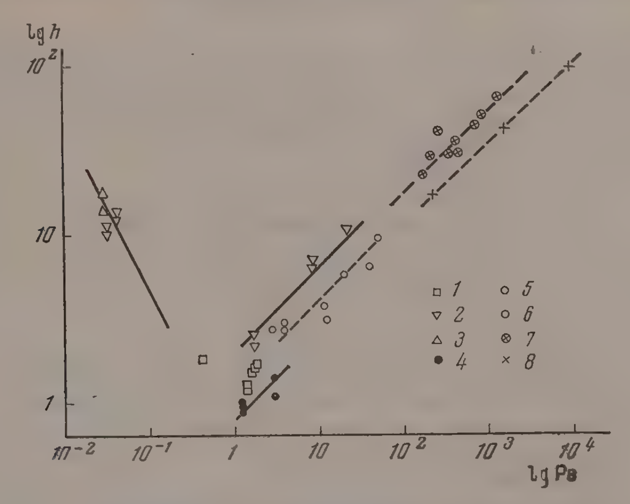


Рис. 3. Зависимость константы динамического размытия (h) от числа Пекле (Ре) *1* — адсорбция Kr в адсорбере диаметром 12 *мм*; *2* — то же при диаметре 32 *мм*; *3* — адсорбция Хе в адсорбере диаметром 32 *мм*; *4* — по данным [17]; *5* — по данным [11]; *6* — по данным [4]; *7* — по данным [15,16]; *8* — по данным [26]

…статочно точным измерением величины $\Delta t^2_{\text{ср}}$, так и различной плотностью засыпки в адсорберах разного диаметра (пористость засыпки ε в адсорбере с диаметром 12 *мм* равна 44%, а в большем адсорбере с диаметром 32 *мм* — 30%). Сильное влияние пористости установлено в опытах Бернштейна [25] по измерению теплоотдачи от воздуха к шихте из металлических шариков. Автор получил следующую зависимость:

$$\frac{\alpha d'}{\lambda}\text{Nu}' = A\ (\varepsilon)\ \text{Re}'^{0,6};\ \text{Re}' = 15 \div 1500$$

ε	0,3	0,4	0,5	0,6
A	0,5	1,0	1,5	1,0

* Измерения выполнены Я. В. Шевелевым, В. П. Сидоровым, М. Ф. Трояновым. Радиоактивные Хе и Kr извлекались из облученного в ядерном реакторе урана путем его гидрирования, подмешивались в течение короткого времени к гелию на входе в адсорбер, и затем концентрация их за адсорбером замерялась счетчиком Гейгера.

Здесь в число Нуссельта, как и в число Рейнольдса, в качестве размера введен диаметр шариков, а коэффициент теплоотдачи рассчитан на единицу поверхности. Чтобы сравнить этот результат с данными по массообмену, нужно вычислить отсюда коэффициент теплоотдачи, рассчитанный на единицу объема шихты, и поделить его на объемную теплоемкость воздуха:

$$\beta^{(q)} = \frac{\alpha\pi d'^2}{d'^3\pi/6}(1-\varepsilon)\frac{a}{\lambda} = 6(1-\varepsilon)A(\varepsilon)\frac{(wd'/a)^{0,6}a}{\mathrm{Pr}^{0,6}d'^2}.$$

Величина a — коэффициент температуропроводности — является аналогом коэффициента диффузии при массообмене. Число Прандтля для воздуха равно $\mathrm{Pr} = 0,7$. Вводя обобщенный диаметр $d = {}^2/_3\, d'$, получим формулу, аналогичную (11)

$$\beta^{(q)} = C_3^{(q)}\left(\frac{wa}{d^3}\right)^{1/2}, \quad C_3^{(q)} = 6,4\,A(\varepsilon)(1-\varepsilon)\left(\frac{\mathrm{Pe}}{70}\right)^{0,1}, \mathrm{Pe} = \frac{wd}{a} = 7 \div 700.$$

Множитель $(\mathrm{Pe}/70)^{0,1}$ отличается от единицы менее чем на 25% и замена его единицей приводит к следующей зависимости $C_3^{(q)}$ от ε:

ε	0,3	04,	0,5	0,6
$C_3^{(q)}$	2,24	3,84	4,80	2,46

С изменением пористости от 0,3 до 0,5 C_3, а значит и $h_3^{(q)}$ меняются вдвое.

На рис. 3 нанесены также точки, полученные путем обработки или пересчета адсорбционных измерений различных авторов [4, 11, 15—17, 26].

Прежде чем излагать способы обработки или пересчета, отметим моменты, затрудняющие сопоставление разных измерений. К сожалению, не все авторы приводят данные о плотности засыпки. В работе [25] пористость указана: $\varepsilon = 0,67$. В работе [4] насыпной вес угля 0,525 *г/см³*, пористость неизвестна. Кроме того, форма зерен угля, использованных разными авторами, разная. В [17] использован уголь марки АГ-2, который имеет вид цилиндриков с диаметром около 0,18 *мм* и высотой до 0,6 *см*. В работах [4, 11, 15, 16, 26] опыты велись на угле неопределенной формы. Авторы указывают габариты частиц адсорбента, полученные в результате ситового анализа. При обработке опытов с такими гранулами можно в качестве характерного размера брать обобщенный диаметр шариков, проходящих через те же сита. Известную неопределенность в положение точек на рис. 3 вносит отсутствие надежных данных о коэффициенте диффузии благородных газов в He. Значения $D_{\mathrm{Ne-He}}$, необходимые для использования данных [17], и значения $D_{\mathrm{Kr-He}}$, $D_{\mathrm{Xe-He}}$, необходимые для обработки измерений по адсорбции радиоактивных Kr и Xe, были оценены по методу Арнольда [27]. Были получены следующие значения D при 0°С и 1 *ат*: $D_{\mathrm{Xe-He}} = 0,87$ *см²/сек* ($C = 57,5$°С), $D_{\mathrm{Kr-He}} = 0,52$ *см²/сек* ($C = 105$°), $D_{\mathrm{Xe-He}} = 0,44$ *см²/сек* ($C = 118$°С).

Зависимость D от температуры T и давления p дается формулой

$$D = D_0\frac{1\ \text{ата}}{p}\,\frac{T^{5/2}/(T+C)}{273^{5/2}/(273+C)}.$$

Кроме того, $D_{\mathrm{Kr-He}}$ было определено по скорости выравнивания концентраций радиоактивного Kr в колбах, соединенных капилляром (измерения выполнены Я. В. Шевелевым и В. П. Сидоровым). При 0° С и 1 *ата* получено значение $D_0 = 0,43$ *см²/сек*. При обработке динамических опытов принято значение $D_0 = (0,43 + 0,52)/2 = 0,48$ *см²/сек*.

В работе [4] приведена зависимость $\mathrm{Nu}' = \beta d'/D$ от Re', полученная сопоставлением выходных кривых (адсорбция диэтилового эфира из воздуха) с теоретическими кривыми для изотермы Лэнгмюра. Теория авторов [2,3] предполагает, что размытие переднего фронта адсорбционной волны свя-

но исключительно с плохим массообменом. При пересчете учтено, что $r = \nu/D = 0{,}15/0{,}09 = 1{,}67$, а расчетный диаметр уменьшен в 1,5 раза.

В работах [15, 16] приведена зависимость β от размера гранул и скорости, найденная тем же методом, что и в [4]. Коэффициент диффузии адсорбируемой уксусной кислоты в воде принят равным $0{,}8 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек.* (по Ландольту); для масляной кислоты значение D уменьшено в 1,2 раза, поскольку молекула ее в 1,4 раза тяжелее.

В работе [17], как и в предыдущих, приведены выходные кривые опытах по фронтальной хроматографии (адсорбция Ne из He при 65,3° K). По наклону установившегося фронта при $c/c_0 = {}^1/_2$ (c_0 — входная концентрация) можно найти β:

$$\beta = \frac{w}{u\,\theta} \Bigg/ \left[\frac{c_p(a)}{c_0} \bigg|_{a/a_0 = {}^1/_2} - \frac{1}{2} \right], \quad \theta = 1 \Bigg/ \left[\frac{dc/c_0}{dt} \bigg|_{c/c_0 = {}^1/_2} \right]. \tag{16}$$

Здесь θ — «ширина» выходной кривой *; $c_p(a)$ — концентрация в газовой фазе, равновесная a. В условиях опыта $c_p(a) \sim a^n$, $n = 1{,}47 \approx {}^3/_2$, $\beta = \frac{w}{u\,\theta} \cdot 6{,}85$. Вычисленные по [16] значения β приведены в табл. 1 (β_θ). Авторы [17] находили β по величине «потери защитного действия» Δt из формулы

$$t = t_{\text{ср}} - \Delta t\,(c), \quad t_{\text{ср}} = X/u. \tag{17}$$

Однако для $\Delta\, t\,(c)$ они использовали формулу, полученную в [3] для изотермы Лэнгмюра. При этом получились значения в $2 \div 5$ раз большие, чем в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты массообмена из измерений [17]

θ, мин.	3,65	2,24	2,80	1,32	2,10
β_θ, мин.$^{-1}$	158	261	155	329	144
$\beta_{\Delta t}$, мин.$^{-1}$	134	218	173	286	166
$\beta_{\text{ср}}$, мин.$^{-1}$	146	239	164	307	155

Если же использовать правильную формулу для $\Delta t\,(c)$

$$\Delta t = \frac{w}{u\beta} \left[\int\limits_{c/c_0}^{1} \frac{(1 - z)\,dz}{z - f(z)} - \int\limits_{0}^{c/c_0} \frac{z dz}{z - f(z)} \right], \quad f(z) = \frac{c_p\,(a_0 z)}{c_0} \tag{18}$$

или при $c_p \sim a^{{}^3/_2}$

$$\Delta t = \frac{w}{u\beta}\, 2\,[1 + \ln(\sqrt{c_0/c} - 1)], \tag{19}$$

то значения β оказываются близкими к найденным из ширины кривой (табл. 1, $\beta_{\Delta t}$). На рис. 3 нанесены значения, полученные осреднением результатов обоих расчетов.

В работе [11] приведены значения эквивалентного коэффициента диффузии $D_{\text{экв}}$, которым можно было бы объяснить наблюдавшееся размытие фронта адсорбционной волны паров спирта в потоке воздуха. Согласно (9)

$$x = \frac{D_{\text{экв}}}{w}, \qquad h = \frac{x}{d} = \frac{D_{\text{экв}}}{wd}.$$

---

* Отметим, что для слабо искривленной изотермы, когда $n = \partial \ln c / \partial \ln a$ близко к единице, установившаяся ширина выходной кривой θ определяется формулой $\theta = \tau \frac{2/\ln 2}{n - 1}$, одинаковой для всех механизмов размытия. Время установления формы фронта по порядку величины равно $\tau/(n - 1)^2$.

При пересчете принято, что в [11] скорость потока — это условная скорость, и за обобщенный диаметр взято $^2/_3$ приведенного в [11] размера гранул. Коэффициент диффузии по Ландольту $D = 0{,}1$ *см²/сек*.

В работе [26] измерена десорбция йода с угля, промываемого децинормальным раствором KJ. Приведены зависимости da/dt и $c_р$ от a. Авторы полагают, что скорость смыва йода лимитируется внутренней диффузией. На самом деле выравнивание концентрации по зерну угля идет очень быстро, и опыты позволяют определить коэффициент внешнего обмена. Это видно из табл. 2, где по данным [26] вычислены значения a на поверхности зерна ($a_{гр}$); они не отличаются от средних по зерну значений. Вычисления проведены следующим образом. В первый момент $a_{гр} = a$ и $-\frac{da}{dt} = \beta c_р(a)$.

Таблица 2

Подсчет разности концентраций в зерне угля по [26]

$a_{ср}$	909,3	880	850	800
da/dt	7,90	6,25	5,00	3,40
$c_{гр}$	0,950	0,751	0,601	0,410
$a_{гр}$	909,3	880	850	800
$a_{ср}-a_{гр}$	0,00	0,00	0,00	0,00

Зная начальную концентрацию в зерне угля, можно по изотерме адсорбции найти $c_р$ и вычислить β. Тогда для произвольного момента

$$-\frac{da}{dt} = \beta c_р(a_{гр}),$$

откуда и находится $a_{гр}$. Отмеченное авторами несовпадение кинетических кривых, начинающихся с разных значений a, указывает не на внутридиффузионную кинетику, а на неточности в определении начальной концентра-

Таблица 3

Коэффициент массообмена из измерений [26]

Расход в *мл/мин*			200	35	5
w, *см/сек*			0,540	0,0945	0,0135
a, $\frac{мг}{см^3}$	c, $\frac{мг}{см^3}$				
182	0,95	$\frac{da}{dt}$, $\frac{мг}{см^3мин}$	1,58	0,66	0,24
		β, $\frac{1}{мин.}$	1,66	0,695	0,252
142	0,22	$\frac{da}{dt}$ $\frac{мг}{см^3мин}$	0,51	0,22	0,064
		β, $\frac{1}{мин.}$	2,32	1,0	0,29
83,5	0,05	$\frac{da}{dt}$ $\frac{мг}{см^3мин}$	0,054	0,016	
		β, $\frac{1}{мин.}$	1,08	0,32	
		$\beta_{ср}$ $\frac{1}{мин.}$	1,73	0,722	0,260

ии. В табл. 3 приведены значения β, найденные по кривым рис. 5 [26]. ри снятии c_p с изотермы ошибка тем больше, чем меньше c_p. Соответственно этому значения β усреднены с весовыми множителями 0,8;0,15; 05. Коэффициент диффузии $D = 1{,}075 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек* (по Ландольту). бобщенный диаметр $d = 1{,}83$ *мм*.

Хотя по указанным выше причинам эксперименты разных авторов трудно сопоставлять друг с другом, рис. 3 позволяет сделать некоторые общие выводы. Правая ветвь кривой определенно подтверждает зависимость 1), причем $C_3 \sim 0{,}5 \div 1$. В опытах [15, 16, 26] число Прандтля — порядка $\sim 10^3$, в остальных опытах $\Pr \sim 1$. Тем не менее не наблюдается сколь-ибудь значительного относительного смещения точек одной и другой рупп, т. е. константа C_3 слабо зависит от Pr. Если предположить, что висимость β от вязкости для засыпки такая же, как для пластины [28],

$$\frac{\beta d^2}{D} = C_3' \Pr^{-1/6} \mathrm{Pe}^{2/3},$$

значения C_3' из опытов [15,16, 26] окажутся в среднем втрое больше, чем остальным измерениям. Поэтому можно думать, что в действительности а зависимость еще слабее. Переход внешне-диффузионного механизма к имитирующей роли массообмена происходит при $\mathrm{Pe} \sim 1$, причем $C_1 \sim 0{,}3 \div$ 6. В минимуме кривой проявляется совместное действие всех механизмов, кроме внутренней диффузии. Опыты недостаточно точны, чтобы выявить величину константы $h_4 + h_5$. Во всяком случае для угля АГ-2 она больше единицы.

В общем случае эта константа определяется из высоты ($h_{\text{мин}}$) и положения ($\mathrm{Pe}_{\text{опт}}$) минимума кривой $h \div \mathrm{Pe}$. Если внутренняя диффузия не существенна, то

$$h_4 + h_5 = h_{\text{мин}} - \frac{3C_1}{\mathrm{Pe}_{\text{опт}}} \gtrsim h_{\text{мин}} - \frac{3}{\mathrm{Pe}_{\text{опт}}}. \tag{20}$$

сли же существенна внутренняя диффузия, то

$$h_4 + h_5 = h_{\text{мин}} - \frac{2C_1}{\mathrm{Pe}_{\text{опт}}} \gtrsim h_{\text{мин}} - \frac{2}{\mathrm{Pe}_{\text{опт}}}. \tag{21}$$

работе [6] измерялось размытие волн концентрации NaCl при прохождении ее водного раствора через колонку с катионитом. Минимальное значение h получено в двух опытах с одинаковой скоростью тока жидкости $= 2{,}2 \cdot 10^{-3}$ *см/сек*, но с разными длинами колонки:

$$X = 110\ \textit{мм},\ \frac{\Delta X^2_{\text{ср}}}{X^2} = \frac{2{,}2}{15^2},\ d = 0{,}133\ \textit{мм},\ h_{\text{мин}} \approx 4{,}1,$$

$$X = 390\ \textit{мм},\ \frac{\Delta X^2_{\text{ср}}}{X^2} = \frac{9{,}9}{55^2},\ d = 0{,}133\ \textit{мм},\ h_{\text{мин}} \approx 4{,}8.$$

В этих опытах $D = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*, так что $\mathrm{Pe}_{\text{опт}} \approx 2{,}75$. Результаты измерений при больших Pe несколько лучше описываются уравнением $h = \text{const} + h_3$, нежели $h = \text{const} + h_2$. Поэтому согласно (21)

$$h_4 + h_5 \gtrsim 4{,}1 - \frac{2}{2{,}75} > 3.$$

этой же работе дано, по-видимому, единственное в литературе описание ытов, где постоянная слагающая в h выявлена в чистом виде. Авторы учали размытие фронта концентраций кислоты в воде при прохождении створа через неадсорбирующую шихту (стеклянный порошок). В этом учае при $\mathrm{Pe} > 1$ могут проявляться лишь грануляционный и стеночный фекты. Действительно, эксперимент показывает, что $\Delta X^2_{\text{ср}}$ не зависят скорости, т. е. $h = \text{const}$.

ВЫВОДЫ

1. Дано общее решение задачи о динамической сорбции (при линейно изотерме); при его помощи установлены границы применимости феномен логических концепций «запаздывания», «теоретических тарелок», «эф фективной диффузии». В этих границах (в достаточно длинном адсорбер форма адсорбционной волны не зависит от механизма ее размывания; пр цесс характеризуется двумя константами: скоростью переноса u, св занной с константой адсорбционного равновесия Г, и динамической ко стантой τ (или $x = u\tau$, или $D_{эфф} = ux$). Для расчета формы адсорбционно волны вдали от гребня необходимо знать механизм размывания в его дет лях.

2. Константа x может быть найдена из измерений ширины хроматогр фической полосы в сравнительно коротком адсорбере, поскольку

$$\Delta X_{ср}^2 \approx 2X_{ср}x = 2D_{эфф}t$$

τ можно так же вычислить из ширины выходной кривой).

3. Значения динамической константы x (или критерия $h = x/d$) могу быть предсказаны по порядку величины.

Если диффузия внутри гранул адсорбента мала, а именно $D/D_i\Gamma \gg 3$ то

$$h = \frac{x}{d} = \frac{C_1}{\mathrm{Pe}} + \frac{DC_2}{D_i\Gamma}\mathrm{Pe},\ \ C_2 \sim 3 \cdot 10^{-2};$$

при $D/D_i\Gamma \ll 30$, играет роль продольная диффузия, плохой массообме с потоком, грануляционный и стеночный эффекты:

$$h = \frac{C_1}{\mathrm{Pe}} + \frac{\sqrt{\mathrm{Pe}}}{C_3} + (h_{гранул} + h_{стен}).$$

Константы C_1, C_3, $(h_{гранул} + h_{стен})$ по порядку величины равны единиц но зависят от формы частиц и плотности их упаковки.

Приложение

Вычислим $a(X, t)$ — вероятность нахождения молекулы примеси в точке X в м мент t; простоты ради положим, что адсорбер бесконечно длинный и что при $t =$ молекула попала в адсорбент в точке $X = 0$, т. е. $a(X, 0) = \delta(X)$. Введем вспомог тельные функции $q_+(X, t)$ и $q_-(X, t)$ — вероятности для молекулы примеси адсорб роваться (q_+), и, соответственно, десорбироваться (q_-) в момент t в точке X. Очеви но, что

$$\frac{\partial a}{\partial t} = q_+ - q_-. \qquad (2$$

Применяя преобразование Лапласа [29], получим

$$sa^*(X, s) = q_+^*(X, s) - q_-^*(X, s),\ \ f^*(s) = \int_0^\infty f(t)\, e^{-st}\, dt. \qquad (2$$

Из определения функций p_l и p_θ и условий задачи следует:

$$q_+(X, t) = \delta(X)\,\delta(t) + \int_{-\infty}^{\infty} q_-(X', t)\, p_l(X - X')\,dX',$$

(2

$$q_-(X, t) = \int_0^t q_+(X, t')\, p_\theta(t - t')\, dt'$$

или в опрерационной форме (см. [29], «теорему умножения»):

$$\tilde{q}^*_+(p, s) = 1 + \tilde{q}^*_-(p, s)\,\tilde{p}_l(p), \quad \tilde{q}^*_-(p, s) = \tilde{q}^*_+(p, s)\,p^*_\theta(s).$$

$$\tilde{f}(p) = \int_{-\infty}^{\infty} f(X)\,e^{-pX} dX. \tag{25}$$

Из (23) и (25) получаем

$$\tilde{a}^*(p, s) = \frac{1}{s}\,\frac{1 - p^*_\theta(s)}{1 - p^*_\theta(s)\cdot\tilde{p}_l(p)}. \tag{26}$$

Значения функции $a(X, t)$ при больших X и t определяются видом $\tilde{a}^*$ при малых p и s. Найдем разложение $\tilde{a}^*$ по p. Для этого заметим, что согласно (2)

$$l = -\left[\frac{d}{dp}\int_{-\infty}^{\infty}\left[e^{-pX}\,p_l(X)\,dX\right]_{p=0} = -\left(\frac{d\tilde{p}_l}{dp}\right)_{p=0}; \quad \sigma_l l^2 = \left.\frac{d^2(\tilde{p}_l e^{pl})}{dp^2}\right|_{p=0};$$

$$\theta = -\left.\frac{dp^*_\theta}{ds}\right|_{s=0}, \quad \sigma_\theta\theta^2 = \left.\frac{d^2(p^*_\theta e^{s\theta})}{ds^2}\right|_{s=0},$$

откуда

$$\tilde{p}_l(p) = 1 - pl\left(1 - \frac{1+\sigma_l}{2}\,pl + \ldots\right), \quad p^*_\theta(s) = 1 - s\theta\left(1 - \frac{1+\sigma_\theta}{2}\,s\theta + \ldots\right). \tag{27}$$

Из (26) и (27) получим

$$\tilde{a}^* = 1 - plf^*_1 + p^2l^2f^*_2 + \ldots, \tag{28}$$

где

$$f^*_1(s) = \frac{p^*_\theta}{s(1-p^*_\theta)} = \frac{1}{s^2\theta}\left(1 + \frac{\sigma_\theta - 1}{2}\theta s + \ldots\right), \quad f^*_2(s) =$$

$$= \frac{1}{s^3\theta}\left[1 + \left(\sigma_\theta - 1 + \frac{\sigma_l + 1}{2}\right)\theta s + \ldots\right] \tag{29}$$

Из разложения (28) легко находятся величины $X_{\text{ср}}$ и $\Delta X^2_{\text{ср}}$:

$$X_{\text{ср}} = -\left.\frac{d\tilde{a}}{dp}\right|_{p=0} = lf_1, \quad \Delta X^2_{\text{ср}} = \left.\frac{d^2(\tilde{a}e^{pX_{\text{ср}}})}{dp^2}\right|_{p=0} = 2l^2\left(f_2 - \frac{f_1^2}{2}\right). \tag{30}$$

Для больших по сравнению с $\frac{\sigma_l + \sigma_\theta}{2}\,\theta$ значений t из разложений (29) получим

$$f_1 = \frac{t}{\theta} + \frac{\sigma_\theta - 1}{2} + \ldots, \quad f_2 = \frac{t^2}{2\theta^2} + \left(\sigma_\theta - 1 + \frac{\sigma_l + 1}{2}\right)\frac{t}{\theta} + \ldots,$$

$$f_2 - \frac{f_1^2}{2} = \frac{\sigma_l + \sigma_\theta}{2}\,\frac{t}{\theta} + \ldots \tag{31}$$

Из (30) и (31)

$$X_{\text{ср}} = ut + \ldots, \quad \Delta X^2_{\text{ср}} = 2X_{\text{ср}}x + \ldots, \quad u = \frac{l}{\theta}, \quad x = \frac{\sigma_l + \sigma_\theta}{2}\,l, \tag{32}$$

причем отбрасывание постоянных членов вносит ошибку порядка $x/X_{\text{ср}} = \tau/t$. Если $s_0(p)$ — самый правый полюс $\tilde{a}^*$, т. е. корень уравнения

$$1 - \tilde{p}_l(p)\,p^*_\theta(s_0) = 0 \tag{33}$$

с наибольшей действительной частью, то при большом (в сравнении с $\tau = x/u$) значении t для $\tilde{a}(p, t)$ справедлива формула:

$$\tilde{a}(p, t) = \left[\frac{1 - p^*_\theta}{-s\tilde{p}_l\,dp^*_0/ds}\right]_{s=s_0(p)} \exp\left[s_0(p)\cdot t\right].$$

Для вычисления $a(X, t)$ воспользуемся методом перевала [30], т. е. в формуле обратного преобразования

$$a(X, t) = \frac{1}{2\pi i} \int\limits_{p_0 - i\infty}^{p_0 + i\infty} dp \left[\frac{1 - p_\theta^*}{-s\widetilde{p}_l dp_\theta^*/ds} \right]_{s = s_0(p)} \exp\,[s_0(p)\,t + pX] \tag{34}$$

в качестве p_0 выберем нуль производной показателя экспоненты:

$$-\frac{ds_0(p_0)}{dp_0} = \frac{X}{t}. \tag{35}$$

Для $s_0(p)$ из (27), (32) и (33) находим

$$s_0(p) = -up(1 - xp + \ldots). \tag{36}$$

Оценка дальнейших членов разложения может быть сделана в предположении, что величина $\sigma_\theta \theta$ является характерным масштабом для функции p_θ, т. е. что в разложении

$$p_\theta^*(s) = 1 - \theta s \left[1 - \left(\frac{1 + \sigma_\theta}{2} \theta s \right) + \mu_1 (\sigma_\theta \theta s)^2 + \ldots \right]$$

коэффициенты μ — порядка единицы; тоже относится к $\widetilde{p}_l$, где разложение идет по степеням $\sigma_l\, p$. Тогда

$$s_0(p) = -up(1 - xp + \mu_2 x^2 p^2 + \ldots),\ \mu_2 \sim 1. \tag{37}$$

Далее из (35)

$$p_0 = \frac{\eta}{2x}\left(1 + \frac{3}{4}\mu_2\eta + \ldots\right), \qquad \eta = \frac{X_{\text{ср}} - X}{X_{\text{ср}}},$$

$$s_0(p)\,t + pX = \frac{X_{\text{ср}}}{4x}\eta^2(1 + \mu_2\eta + \ldots) + \left(1 - \frac{3}{2}\mu_2\eta + \ldots\right)\left[(p - p_0)\sqrt{xX_{\text{ср}}}\right]^2 -$$

$$- \mu_2 \left(\frac{x}{X_{\text{ср}}}\right)^{1/2} \left[(p - p_0)\sqrt{xX_{\text{ср}}}\right]^3 + \ldots$$

Аналогично разлагается предэкспоненциальный множитель в (34):

$$\left[\frac{1 - p_\theta^*}{-s\widetilde{p}_l dp_\theta^*/ds} \right]_{s = s_0(p)} = 1 + \frac{\mu_3}{2}\eta(1 + \ldots) + \mu_3 \left(\frac{x}{X_{\text{ср}}}\right)^{1/2} (1 + \ldots)\left[(p - p_0)\sqrt{xX_{\text{ср}}}\right],\ \mu_3 \sim 1.$$

Таким образом, вводя в (34) переменную $(p - p_0)\sqrt{xX_{\text{ср}}} = iz$, получим

$$a(X,t) = \frac{1}{2\pi} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \left[1 + \frac{\mu_3}{2}\eta(1 + \ldots) + \mu_3\left(\frac{x}{X_{\text{ср}}}\right)^{1/2}(1 + \ldots)iz \right] \exp\left[-\frac{\eta^2}{4}\frac{X_{\text{ср}}}{x}(1 + \mu_2\eta + \ldots) - \right.$$

$$\left. - z^2\left(1 - \frac{3}{2}\mu_2\eta + \ldots\right) - \mu_2\left(\frac{x}{X_{\text{ср}}}\right)^{1/2}(iz)^3 + \ldots \right] \frac{dz}{\sqrt{xX_{\text{ср}}}}.$$

Подинтегральная функция быстро затухает, начиная с $z \sim 1$. При этом кубический и следующие члены в показателе экспоненты еще малы, равно как и член с z в предэкспоненциальном множителе, если только $X_{\text{ср}}/x$ достаточно велико. Отбрасывая их, получим

$$a(X, t) \approx \frac{1 + \mu_4\eta + \ldots}{\sqrt{4\pi X_{\text{ср}} x}} \exp\left[-\frac{X_{\text{ср}}}{x}\frac{\eta^2}{4}\cdot(1 + \mu_2\eta + \ldots) \right];\ \mu_4 \sim \mu_2 \sim 1,\ \ \eta = 1 - \frac{X}{ut} \tag{38}$$

Согласно общей теории метода «перевала», формула (39) верна с точностью до $\sqrt{x/X_{\text{ср}}}$.

Покажем теперь, что в интервале

$$\ln(a_{\text{макс}}/a_{\text{мин}}) \sim \left(\frac{X_{\text{ср}}}{4x}\right)^{1/3} \delta^{2/3}, \tag{39}$$

решение любого из уравнений (7) совпадает с (38) с точностью до δ. Производя операционные преобразования и используя метод перевала, нетрудно получить решения этих уравнений с точностью до $\sqrt{x/X_{\text{ср}}}$:

$$a(x,t)=\begin{cases}\dfrac{1}{\sqrt{4\pi Xx}}\cdot\exp\left[-\dfrac{(X-ut)^2}{4Xx}\right] & \text{— концепция «запаздывания»,}\\ \dfrac{(X/ut)^{1/4}}{\sqrt{4\pi Xx}}\exp\left[-\dfrac{(X-ut)^2}{4Xx}\left(1+\dfrac{\sqrt{ut/X}-1}{2}\right)^{-2}\right] & \text{— концепция «тарелок»,}\\ \dfrac{1}{\sqrt{4\pi utx}}\left[\exp-\dfrac{(X-ut)^2}{utx}\right] & \text{— концепция «диффузии».}\end{cases} \quad (40)$$

При надлежащем выборе коэффициентов μ_2, μ_4 можно привести (38) к виду (40). Поэтому достаточно показать, что в интервале (39) логарифметическая производная от (38) по μ_2 и μ_4 будет порядка δ.

Непосредственные вычисления дают

$$\frac{\partial \ln a}{\partial \mu_2}=-\frac{X_{\text{ср}}}{4x}\eta^3, \qquad \frac{\partial \ln a}{\partial \mu_4}\approx\eta. \quad (41)$$

Граница интервала (39) находится из соотношения

$$\frac{X_{\text{ср}}}{4x}\eta^2_{\text{макс}}\sim\left(\frac{X_{\text{ср}}}{4x}\right)^{1/3}\cdot\delta^{2/3}$$

Подставляя отсюда $\eta_{\text{макс}}$ в (41), получим

$$\left|\frac{\partial \ln a}{\partial \mu_2}\right|\sim\delta, \quad \left|\frac{\partial \ln a}{\partial \mu_4}\right|\sim\left(\frac{4x}{X_{\text{ср}}}\delta\right)^{1/3}. \quad (42)$$

Таким образом, при больших в сравнении с $\tau=x/u$ значениях t уравнения (7) действительно описывают форму адсорбционной волны в пределах (39) с точностью до δ независимо от вида функций p_l и p_θ, т. е. независимо от механизмов, управляющих размытием адсорбционный волны.

Приложение 2

Следуя [20], нетрудно записать операционное решение для случая, когда лимитирует внутренняя диффузия в сферических зернах, и $a(X,0)=\delta(X)$:

$$a^*(X,t)=\exp(-st_{\text{ср}}\psi^*_i), \quad t_{\text{ср}}=\frac{\Gamma X}{w},$$
$$\psi^*_i(s)=\frac{\sqrt{15s\tau_i}\,\operatorname{cth}\sqrt{15s\tau_i}-1}{5s\tau_i}, \qquad \tau_i=\frac{3}{80}\frac{d^2}{D_i}. \quad (43)$$

При обратном преобразовании метод перевала приводит к результату:

$$a(X,t)=\frac{f(\eta_0)}{u\sqrt{4\pi t_{\text{ср}}\tau}}\cdot\exp\left[-\frac{(t-t_{\text{ср}})^2}{4t_{\text{ср}}\tau}\chi(\eta_0)\right], \qquad \eta_0=\frac{t_{\text{ср}}-t}{t_{\text{ср}}}, \quad \tau=\tau_i, \quad (44)$$

где f и χ находятся численным дифференцированием и интегрированием по формулам

$$f(\eta_0)=\sqrt{2d\sigma/d\eta_0}, \qquad \chi(\eta_0)=\frac{4}{\eta_0^2}\int_0^{\eta_0}\sigma\,d\eta_0, \quad (45)$$

$$\eta_0(\sigma)=1-\frac{d}{d\sigma}\left[\sigma\psi^*_i\left(\frac{\sigma}{\tau_i}\right)\right]=1-\frac{3}{2}\left(\frac{\operatorname{cth}\sqrt{15\sigma}}{\sqrt{15\sigma}}-\frac{1}{\operatorname{sh}^2\sqrt{15\sigma}}\right). \quad (46)$$

При $\eta_0\to 0$, $f\to 1$, $\chi\to 1$ и (44) совпадает с решением уравнения «запаздывания» (7), поскольку $u\sqrt{t_{\text{ср}}\tau}=\sqrt{Xx}$. Однако вне (8) они расходятся (рис. 2).

Поступила
20.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Wicke, Ang. Chem., 13, 15, 1947.
2. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский, А. Н. Тихонов, Журн. физ. химии, 19, 253, 1945.
3. А. Н. Тихонов, А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский, Журн. физ. химии, 20, 1113, 1946.
4. Я. Л. Забежинский, А. А. Жуховицкий, А. Н. Тихонов, 23, 192, 1949.
5. C. G. Allander, Untersuchung des Adsorptionsvorganges in Adsorbtenschichten mit linearer Adsorptionsisoterme, Stockholm, 1953.
6. Н. Н. Туницкий, Е. П. Чернева, Журн. физ. химии, 24, 1350, 1950.
7. Н. Н. Туницкий, П. М. Шендерович, Журн. физ. химии, 26, 1425, 1952.
8. S. W. Mayer, E. R. Tompkins, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 2866, 1947.
9. Н. Н. Туницкий, ДАН, 49, 577, 1954.
10. С. Е. Бреслер, Я. С. Уфлянд, Журн. физ. химии, 23, 1443, 1953.
11. Л. В. Радушкевич, ДАН, 57, 471, 1947.
12. С. З. Рогинский, М. Н. Яновский, Журн. физ. химии, 24, 137, 1950.
13. E. Wicke, Coll. Zs., 86, H. 3, 1939.
14. E. Wicke, Coll. Zs., 93, H. 2, 1940.
15. А. Н. Харин, П. Н. Протасов, Журн. физ. химии, 22, 10, 1218, 1948.
16. П. Н. Протасов, А. Н. Харин, Л. М. Войтко, Т. Г. Боголюбова, Л. Г. Свинцова, Журн. физ. химии, 24, 182, 1950.
17. В. Н. Фастовский, А. Е. Ровинский, Хим. пром., 7, 201, 1953.
18. Н. Н. Туницкий, Е. П. Чернева, В. П. Андреев, Журн. физ. химии, 28, 2006, 1954.
19. R. Kunin, R. G. Myers, Journ. Phys. Coll. Chem. 51, 5, 1111, 1947.
20. И. А. Мясников, К. А. Гольберт, Журн. физ. химии, 27, 1311, 1953.
21. Я. Л. Забежинский. Журн. физ. химии, 13, 1858, 1939.
22. G. Damköhler, Zs. phys. Chem., A174, 222, 1935.
23. E. Wicke, Coll. Zs. 86, H. 2, 167, 1939.
24. E. Wicke, Ang. Chem. 19, № 3, 57, 1947.
25. Р. С. Бернштейн, В сборнике «Исследование процессов горения натурального топлива» под редакцией Кнорре, Госэнергоиздат, 1948.
26. М. Товбин, А. Гринберг, Журн. физ. химии, 26, 156, 1952.
27. J. Howard Arnold, Ind. a. Eng. Chem. 22, 1091, 1930.
28. Pohlhausen, Zs. ang. Math. Mech., 1, 115, 1921.
29. М. А. Эффрос, Операционные исчисления и контурные интегралы.
30. В. И. Смирнов, Курс высшей математики. Гос. тех.-теорет. изд., Л.—М., 1949. т. III, ч. 2, стр. 288.

ON THE DIFFUSENESS OF THE ADSORPTION WAVE

I. QUANTITATIVE CHARACTERISTICS OF THE SPREAD

Ya. V. Shevelov

(Moscow)

Summary

In the case of a linear adsorption isotherm the behavior of individual molecules of an admixture in the adsorber is statistically independent and for $\Gamma \gg 1$ (Γ being the equilibrium coefficient of distribution of the admixture between the flow and the adsorbent) may be described with the aid of two probability functions: $P_0(t)$, the probability of remaining on the adsorbent for the time t, and $p_l(X)$, the probability of transport for the distance X in the interval between two acts of adsorption. Over a certain range of admixture concentrations $a(X, t)$ in the adsorber, the width of which in the logarithmic scole $\ln a_{max}/a_{min}$ is proportional to the cube root of the length X of the absorber, the distribution of the admixture along the adsorber is completely determined by four parameters of the probability functions: the mean values (θ and l) and the mean squares of the deviations from the mean ($\sigma_\theta \theta^2$ and $\sigma_l l^2$). In this range the conceptions of the «theoretical plate or apparent transport length $x = \frac{\sigma_\theta + \sigma_l}{2} l$», «the apparent delay in

ie onset of equilibrium between the flow and the adsorbent $\tau = \frac{\sigma_0 + \sigma_l}{2} \theta$», «the ap-arent diffusion of the admixture with coefficient $D_{\text{ap}} = ux$», where $u = l/\theta$ is the trans-ort rate of the admixture, may be applied. The dimensionless criterium $h = x/d$ cha-acterizing the dynamic diffuseness of the chromatographic bands (d — being the gene-lized diameter of the adsorbent granules) comprises the terms $C_1\text{Pe}$ (the large longitu-inal molecular diffusion), $(D/D_i\,\Gamma) \cdot C_2\text{Pe}$ (the slow diffusion within the adsorbent, with oefficient D_i), $\frac{\sqrt{\text{Pe}}}{C_3}$ (the slow mass transfer between the flow and the granule), $k_{''}$ he «granulation effect») and h_5 (a constant associated with the wall effect). Here e $= Wd/D$ is the Peclet diffusion number, D — the coefficient of molecular diffusion of ie admixture in the flow and W — the flow rate with respect to the total cross section. alculation gave $c_2 \sim 3 \cdot 10^{-2}$. Analysis of the experimental results obtained in this udy (Kr and Xe absorption on AG-2 carbon) and of published data showed that the onstants c_1, c_3, $(k_{''} + h_5)$ are by their order of magnitude close to unity (the last one ing more than 1), but that they depend upon the shape of the granules and their acking density.

СТАЦИОНАРНЫЙ РЕЖИМ СОРБЦИОННОГО ФИЛЬТРОВАНИЯ И ПРЕДЕЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДИНАМИКИ ИОННОГО ОБМЕНА

В. Л. Анохин

Теория хроматографии [1—12] приводит к выводу, что следует различать три типа фронтов, образующихся при фильтровании растворов (или газовых смесей) через поглощающий слой:

1) фронт, отвечающий изотерме сорбции выпуклой относительно оси концентраций; 2) фронт, отвечающий изотерме вогнутой; и 3) фронт, отвечающий линейной изотерме.

Фронты первых двух типов реализуются обычно на двух границах хроматографической полосы: один отвечает сорбции вещества при его переносе вдоль поглощающего слоя, другой — десорбции. При равновесных условиях ведения опыта фронт первого типа становится «острым», образуя резкую границу между свободным и заполненным сорбентом. Второй тип фронта — «диффузный», — изображаемый более или менее пологой кривой (в координатах концентрация — длина слоя), неизбежно растягивается при перемещении, образуя или «хвост» хроматографической полосы, или ее вытягивающийся вперед «хобот» (как, например, при поглощении Li^+ H-формами катионитов).

В большинстве случаев сорбционного и ионообменного фильтрования острым оказывается головной фронт полосы. В практических неравновесных условиях острота фронта сглаживается, форма его концентрационной кривой определяется кинетикой сорбционного процесса, но характерной его особенностью оказывается устойчивость этой формы: фронт формируется на некотором начальном отрезке длины колонки и далее перемещается параллельно самому себе — устанавливается стационарный режим.

К такому же стационарному режиму приближается и фронт, отвечающий линейной изотерме [11, 12].

Поскольку этот стационарный режим определяет наиболее экономичное использование емкости сорбционной колонки и является необходимым условием четкого разделения хроматографических зон компонентов смесей, теоретический анализ этого случая давно уже привлекает исследователей и ему посвящен ряд статей, главным образом отечественных авторов [9—15].

В настоящей статье предлагается обобщающий вывод, значительно облегчающий задачу нахождения вида уравнения фронта или выходной кривой при заданной форме кинетического уравнения, для фронтов, отвечающих выпуклым или линейным изотермам; движения фронтов, прогрессивно растягивающихся (вогнутые изотермы), здесь не рассматриваются.

Обстоятельный анализ динамики сорбционного фильтрования [16—18] показал, что стационарный режим параллельного переноса выражается асимптотическими формами уравнений динамики сорбции при длине поглощающего слоя, стремящейся к бесконечности. Однако еще в первой работе по динамике сорбционного фильтрования Н. А. Шилова, Л. К. Лепинь и С. А. Вознесенского [19] было показано, что практически этот стационарный режим, т. е. линейный участок кривой «защитного действия фильтра», устанавливается уже на сравнительно коротких отрезках длины колонки [20]. Таким образом, в большинстве практических случаев является вполне оправданным использование асимптотических форм уравнений. Более того,

только асимптотические уравнения оказываются пригодными для практических числовых расчетов, так как полные уравнения вследствие чрезвычайной трудоемкости вычислительных операций исключают возможность их использования без применения электронных счетных машин.

Имеет поэтому смысл непосредственно находить асимптотические решения задачи, налагая условие стационарности движения фронта на систему исходных дифференциальных уравнений.

Это условие можно формулировать в виде следующей теоремы: «необходимым и достаточным условием параллельности переноса фронта является равенство относительных величин концентрации растворов и степени насыщения сорбента на всем участке фронта», т. е. условие:

$$\sigma = \beta. \tag{1}$$

Под относительными величинами здесь разумеются безразмерные переменные $\sigma = c/c_0$ и $\beta = b/b_0$, где c_0 и c — исходная и переменная концентрации раствора, b_0 и b — предельное и переменное количество сорбата на 1 *г* сорбента.

Теорема доказывается следующим образом. Пусть в цилиндрической колонке равномерно уложен слой зернистого сорбента с массой m, пропорциональной его длине. Между зернами сорбента остается свободный объем, доступный для раствора; долю этого свободного объема относительно полного объема колонки обозначим через α. Введя в колонку объем раствора dV, мы смочим элемент слоя

$$\alpha dm = g dV,$$

где $g = \alpha \frac{dm}{dV}$ — «коэффициент укладки» сорбента, или его насыпной вес.

При равномерной объемной скорости подачи раствора

$$U = \frac{dV}{dt} = \text{const}$$

производная

$$\alpha \frac{dm}{dV} = \frac{\alpha}{U} \frac{dm}{dt}$$

означает скорость смачивания слоя сорбента.

Дифференциальное уравнение материального баланса поглощаемого вещества в элементе слоя сорбента, как известно [16—18, 21—27], можно записать так:

$$\frac{dc}{dm} + \frac{\alpha}{g} \frac{dc}{dV} + \frac{db}{dV} = c_0 \frac{d\sigma}{dm} + c_0 \frac{\alpha}{g} \frac{d\sigma}{dV} + b_0 \frac{d\beta}{dV} = 0.$$

Введем «бегущую координату», начало которой движется вместе с границей смоченного раствором слоя сорбента:

$$v = V - \alpha \frac{m}{g},$$

и отметим при этом, что при заданной массе слоя m величина v означает объем раствора, вышедшего из концевого сечения колонки.

При помощи новой координаты уравнение баланса легко преобразуется в уравнение в частных производных, помня, что

$$dV = (\partial v)_m \text{ и } \left(\frac{\partial v}{\partial m}\right)_V = -\frac{\alpha}{g},$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial m}\right)_v = -\frac{b_0}{c_0} \left(\frac{\partial \beta}{\partial v}\right)_m \tag{2}$$

или

$$\left(\frac{\partial m}{\partial v}\right)_\sigma = \frac{c_0}{b_0}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \beta}\right)_m. \tag{2a}$$

Частная производная $(\partial m/\partial v)_\sigma$ означает теперь скорость перемещения того элемента слоя dm, которому соответствует данное значение относительной концентрации раствора σ.

При стационарном режиме параллельного переноса фронта концентрации, все его участки, отвечающие всем значениям σ от 0 до 1, движутся с одинаковой и постоянной скоростью

$$\left(\frac{\partial m}{\partial v}\right)_\sigma = \text{const} = \eta = \frac{c_0}{b_0}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \beta}\right)_m;$$

откуда, интегрируя, получаем

$$\frac{c_0}{b_0}\sigma = \eta\beta + A.$$

Подставляя начальные условия (впереди фронта) $\sigma = \beta = 0$, находим, что константа интегрирования $A = 0$. Подставляя конечные условия (позади фронта) $\sigma = \beta = 1$, находим, что $\eta = c_0/b_0$, а поэтому $\sigma = \beta$ на протяжении всего фронта, что и требовалось доказать.

Впервые на существование условия 1 в стационарном фронте указал Я. Б. Зельдович в 1939 г., и впоследствии это соотношение неоднократно использовалось рядом авторов при теоретическом анализе движения сорбционных фронтов [4, 13, 28]. Нашей задачей является раскрыть безусловную универсальность этого условия, которое, как указано в формулировке теоремы, является необходимым и достаточным для осуществления стационарности движения фронта, что явствует из доказательства теоремы.

Можно показать, что условие $\sigma = \beta$ дает возможность наиболее простым способом вывести асимптотические формы уравнений динамики сорбционного и ионообменного фильтрования.

В общем виде искомое уравнение динамики фильтрования можно представить в форме

$$v = f(\sigma, m).$$

Его полный дифференциал

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial m}\right)_\sigma dm + \left(\frac{\partial v}{\partial \sigma}\right)_m d\sigma. \tag{3}$$

Воспользовавшись условием стационарности (1) и на основании уравнения баланса (2а), первую из частных производных можно привести к явному виду:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial m}\right)_\sigma = \frac{b_0}{c_0}\left(\frac{\partial \beta}{\partial \sigma}\right)_m = \frac{b_0}{c_0}\ .$$

Вторая же из частных производных при наличии условия (1) является обратной функцией какого-либо заданного уравнения кинетики сорбции, которое в общем виде можно записать:

$$\frac{db}{dt} \equiv Ub_0\frac{d\beta}{dv} = \varphi(b, c) = Ub_0\frac{d\sigma}{dv}$$

и, следовательно,

$$dv = \frac{b_0}{c_0}Vm + \frac{dt}{dv}\ . \tag{3a}$$

В качестве примера рассмотрим решения для шести различных форм задаваемого уравнения кинетики, заимствованных из литературы и использованных рядом авторов для детального анализа кинетики и динамики ионообменного фильтрования.

Пример 1. Простейший гипотетический случай необратимой кинетики первого порядка:

$$\frac{db}{dt} = kc \equiv Ub_0 \frac{d\beta}{dv} = kc_0\sigma.$$

На основании условия стационарности (1) можно заменить

$$d\beta = d\sigma,$$

тогда уравнение (3а) перепишется так:

$$dv = \frac{b_0}{c_0} dm + \frac{U}{k} \frac{b_0}{c_0} \frac{d\sigma}{\sigma}.$$

Интегрируя, находим

$$v = \frac{b_0}{c_0} m + \frac{U}{k} \frac{b_0}{c_0} \ln \sigma + A. \tag{4}$$

Чтобы раскрыть значение константы интегрирования A, следует обраиться к тому очевидному условию, что площадь, ограниченная выходной ривой, должна быть равна полной емкости сорбирующего слоя, т. е. олжно соблюдаться условие:

$$\int_0^{c_0} v\,dc = mb_0 \quad \text{или} \quad \int_0^1 v\,d\sigma = m\frac{b_0}{c_0}. \tag{5}$$

В нашем случае это условие приводит к тому, что

$$A = \frac{b_0}{c_0} \frac{U}{k},$$

следовательно, уравнение динамики принимает вид

$$v = \frac{b_0}{c_0} m + \frac{U}{k} \frac{b_0}{c_0} (1 + \ln \sigma). \tag{4a}$$

Пример 2. Задается уравнение так называемой «линейной кинетики» 22, 23], названной так потому, что при равновесии оно приводит к лиейной изотерме:

$$\frac{db}{dt} = k_1 b_0 c - k_2 b.$$

Произведя те же операции, что в предыдущем случае, находим

$$v = m\frac{b_0}{c_0} + \frac{U}{k_1 c_0 - k_2} \ln \sigma + A. \tag{6}$$

На основании условия (5) находим, что

$$A = \frac{U}{k_1 c_0 - k_2},$$

, следовательно, уравнение динамики примет вид:

$$v = m\frac{b_0}{c_0} + \frac{U}{k_1 c_0 - k_2} (1 + \ln \sigma). \tag{6a}$$

Физически более обоснованными для применения к ионному обмену вляются кинетические уравнения второго порядка. Как известно, они е обязательно связаны с гипотезой о доминирующем значении «химической тадии» в гетерогенном процессе ионного обмена; в некоторых концентраионных пределах диффузионная кинетика выражается теми же функциями г переменных — c и b и отличается от чисто химического механизма еакции только иным физическим смыслом параметра k, совершенно иной го температурной зависимостью. В условиях изотермического опыта это азличие не имеет значения.

Рассмотрим две формы уравнений кинетики второго порядка, приводяще к идентичному решению.

Пример 3. Уравнение необратимой реакции второго порядка [24]

$$\frac{db}{dt} = k(b_0 - b)c.$$

Пример 4. Уравнение обратимой реакции второго порядка, приводящее при равновесии к изотерме закона действия масс [21, 25]:

$$\frac{db}{dt} = k_1(b_0 - b)c - k_2(c_0 - c)b.$$

Перейдя к безразмерным переменным σ и β и произведя подстановку условия стационарности (1), оба уравнения приводят к виду, идентичному относительно функции от σ.

Сделав указанные подстановки в уравнение (3а) и интегрируя, находим

$$v = m\frac{b_0}{c_0} + \frac{U}{\varkappa c_0}\ln\frac{\sigma}{1-\sigma}. \tag{7}$$

Оба случая различаются только значением параметра $\varkappa$: для случая 3 — $\varkappa = k$, а для случая 4, $\varkappa = k_1 - k_2$.

Константа интегрирования, на основании условия (5), равна нулю.

Пример 5. Использованное Томасом уравнение кинетики вида

$$\frac{db}{dt} = k_1(b_0 - b)c - k_2 b,$$

приводящее при равновесии к изотерме типа Лэнгмюра («лэнгмюровская кинетика») [22, 23].

В этом случае предельное насыщение при $\sigma = 1$ зависит от абсолютного значения c_0, поэтому необходимо изменить выражение для β, которому следует дать определение:

$$\beta' = \frac{b}{b_0}\frac{k_1 c_0}{k_2 + k_1 c_0}.$$

Подставив β' в этой формулировке в уравнение (2а) и применив условие стационарности (1) и интегрируя, находим уравнение динамики, идентичное с уравнением (7), со значением $\varkappa = k_1$.

Пример 6. Для кинетики сорбции часто используется уравнение Нернста для гетерогенных процессов [9, 16—18]:

$$\frac{db}{dt} = k(c - [c]),$$

где $[c]$ — концентрация при достижении равновесия. Если, как это делают О. М. Тодес и В. В. Рачинский [9], принять, что $[c]$ определяется законом действия масс:

$$[c] = \frac{b}{\xi b_0 - (\xi - 1)b}$$

(ξ — константа равновесия), ввести безразмерные переменные и применить условие стационарности (1), получим

$$U b_0 \frac{d\sigma}{dv} = k c_0\left(\sigma - \frac{\sigma}{\xi - (\xi - 1)\sigma}\right).$$

Подставив это выражение в уравнение (3а) и интегрируя, получим,

$$v = \frac{b_0}{c_0}\left(m + \frac{U}{k(\xi - 1)}\ln\frac{\sigma^{\xi}}{1-\sigma}\right) + A.$$

Найдя константу интегрирования из условия (5), получим уравнение инамики:

$$v = \frac{b_0}{c_0}\left\{m + \frac{U}{k(\xi - 1)}\left(\xi - 1 + \ln\frac{\sigma^{\xi}}{1-\sigma}\right)\right\}, \tag{8}$$

о существу, как и следовало ожидать, сходное с уравнением О. М. Тодеа и В. В. Рачинского.

Таким образом, рассматривая только стационарную стадию процесса орбционного фильтрования, мы приходим к очень простым уравнениям. оличественная обработка и анализ опытных данных становятся легко оступными.

Появляется законный вопрос — какое же из выведенных уравнений меет наибольшее теоретическое обоснование и точнее всего отвечает ействительности? Классический ритерий — проверка опыом — показывает, что в реальых выходных кривых наблюдаются все три приведенных здесь ипа зависимостей: и логарифическая [уравнения (4a) и 6a)], и выражаемая симметричой S-образной кривой [уравение (7)], и несимметричная уравнение (8)], и притом с больой степенью точности наложения опытных точек на теоретиеские кривые. Это свидетельствует о том, что механизм гетерогенной реакции ионного обена сложен, и для различных онных пар, на разных ионитах и при разных концентрационных услових наблюдаемая кинетика управляется различными его стадиями. Каждое з использованных здесь кинетических уравнений можно рассматривать, ак относящееся к той стадии сложного процесса, которая при данных словиях опыта является лимитирующей для скорости суммарного процесса. Несомненно, главными стадиями сложной реакции являются «внешяя» и «внутренняя» диффузии ионов, и рассмотренные здесь уравнения ишь приближенно соответствуют этим процессам и при более глубоком нализе следует использовать диффузионные уравнения, предложенные ядом авторов [4, 15, 26, 27, 29—31]. Предлагаемый здесь метод рассмотения только стационарного режима, путем наложения условия (1), оможет и в этом случае более простым путем придти к более простым ыражениям.

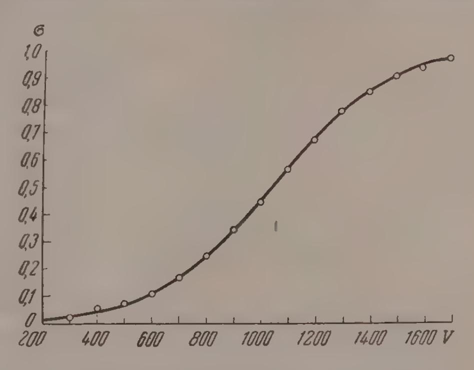


Рис. 1. Выходная кривая к опыту № 1

Не задаваясь пока этой задачей, покажем на двух характерных примерах, как различия в механизме ионообменной сорбции отражаются в форме выходных кривых и насколько точно эти кривые выражаются еоретическими уравнениями (7) и (8).

Приводим два опыта обмена катиона Na^+ на H^+. В одном опыте, проденном на колонке с длиной слоя катионита 37 *см*, объемом слоя 55,5 *мл* ри весе сухого вещества смолы $m = 21{,}4$ *г* с раствором NaCl $c_0 = 0{,}0336\ N$ скорости фильтрования $U = 22{,}9$ *мл/мин* фильтрование происходило ерез набухающий гель катионита сульфофенол — формальдегидного типа вофатит *PN*», зернение 1,5—0,5 *мм*), внутренняя фаза которого может ассматриваться как гомогенная, доступная для мигрирующих ионов, всей своей массе; в другом опыте применялась колонка с длиной ильтрующего слоя катионита 56,8 *см*, объемом 80 *мл*. В качестве атионита использовался «вофатит *Z*» типа сульфированного угля, в -форме с зерном до 2 *мм*, не отсортированным от мелкой пыли, при

m = 37,9 *г*, раствор NaCl, c_0=0,102 N, U = 3,84 *мл/мин*. Ионообменная сорбция в этом случае совершается на высокоразвитой поверхности катионита. Различие в механизме процесса четко выявилось в форме выходных кривых — в первом случае наблюдалась симметричная форма, изображаемая уравнением (7), в другом — несимметричная, хорошо описываемая уравнением (8). Результаты опытов представлены на рисунках.

На рис. 1 представлена выходная кривая опыта № 1, а на рис. 2 те же опытные точки нанесены в координатной системе $x = \lg \frac{\sigma}{1-\sigma}$ и $y = v$. В этой координатной системе уравнение (7) представляет прямую с коэффициентом наклона $B = 2{,}303\, U/kc_0$ и начальной ординатой $A = mb_0/c_0$. Числовые расчеты облегчаются применением готовых таблиц значений x («Таблицы логарифмов отношений плеч мостика Уитстона») в справочниках, на-

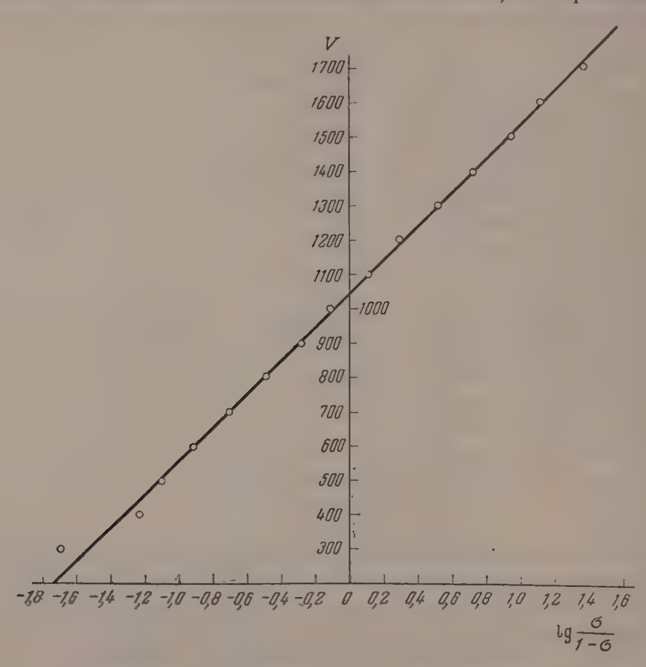


Рис. 2. Опытные точки опыта № 1 в спрямляющей координатной системе

пример, Лурье или Кюстера. Как видим, опытные точки хорошо укладываются на прямую с коэффициентом наклона B = 473,0 *мл* и начальной ординатой A = 1045 *мл*. Отсюда вычисляются значения k = 3,318 *л/мин·экв* и b_0 = 1,64 *мг-экв/г*.

На рис. 3 приводится непрерывная кривая опыта № 2, записанная автоматически по изменению электропроводности фильтрата, при помощи самопишущего устройства и транспонированная по ординатам в масштабе значений σ механическим пантографом специальной конструкции.

Выходная кривая второго опыта (рис. 3) явно несимметрична. Подстановка опытных точек в уравнение (7) не дает спрямления, как это видно на рис. 4. На этом же рисунке показано, что точки хорошо спрямляются, если по абсциссам, в соответствии с уравнением (8), отложить значения $x = \lg[\sigma^{\xi}/(1-\sigma)]$ со значением ξ = 0,25. Тогда коэффициент наклона B = 500 *мл*, начальная ордината $A = \frac{b_0}{c_0} m + 500\,(0{,}75) - 320$ *мл*, откуда вычисляется b_0 = 1,87 *мг-экв/г*, и k = 0,433 *мл/г мин*.

Полученное в этом опыте (равно как и во многих других опытах при относительно высокой концентрации NaCl) значение $\xi \sim 1$ не согласуется с величиной константы равновесия, определенной для обмена $Na^+ - H^+$ другими методами. Это заставляет думать, что параметр ξ не выражает константу равновесия, а является некоторой ее функцией, недостаточно раскрытой при выводе уравнения (8). Действительно, комбинирование кинетического уравнения Нернста с изотермой закона действия масс, лежащее в основе вывода, является искусственным допущением, не имеющим достаточного логического обоснования. Вместе с тем несомненно, что уравнение (8) формально (если параметру ξ придать значение эмпирической константы) очень точно описывает ход несимметричных выходных кривых. Физический смысл параметра ξ надлежит еще выяснить.

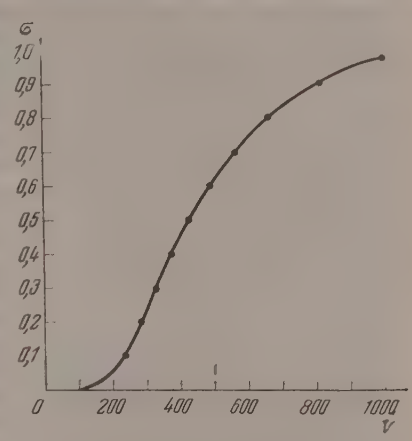


Рис.3. Выходная кривая к опыту № 2

К приведенным примерам можно было бы еще добавить другие примеры вполне стационарных фронтов, имеющих форму логарифмик, соответствующих уравнениям (4а) и (6а). Такие фронты часто наблюдаются при вытеснении кислотами сорбированных катионитами металлических одно- и многовалентных катионов. Однако в данном случае мы имеем дело с неоднократно отмеченной аномалией поведения катиона H^+ при ионном обмене (термодинамическая необратимость обмена, параллельность переноса фронта, наблюдаемая при некоторых условиях

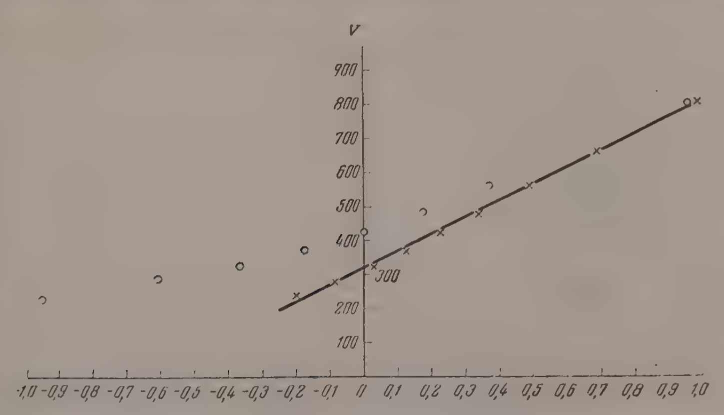


Рис. 4. Опытные точки опыта №2 вспрямляющей координатной системе. 0 — при $\xi = 1$; × — при $\xi = 0,25$

опыта, вопреки теоретически ожидаемой непараллельности и т. д.), не нашедшей еще теоретического объяснения. Относящийся к этому вопросу материал и выводы составят предмет особой статьи.

Описанный здесь метод нахождения асимптотических решений задачи сорбционной динамики имеет тот смысл, что он значительно облегчает анализ стадий сложного гетерогенного процесса ионного обмена. Действительно, для каждой гипотетической модели отдельной стадии процесса постулируется соответствующее уравнение кинетики и, как показано на

наших примерах, легко преобразуется в уравнение динамики фильтрования (например, в уравнение выходной кривой). Приведенные примеры, конечно, далеко не исчерпывают все возможные варианты; напротив, они иллюстрируют лишь самые простые модели, и их несомненно следует дополнить, как уже сказано выше, выводами уравнений динамики, основанных на диффузионно-кинетических представлениях. Полученные таким образом серии гипотетических уравнений послужат эталонами при анализе тех реальных изменений формы выходных кривых, которые наблюдаются в опытах при варьировании экспериментальных условий, способствуя постепенному раскрытию деталей механизма изучаемого процесса.

Но и сами приведенные здесь уравнения динамики, в особенности уравнения (7) и (8), представляют непосредственный практический интерес: они с большой степенью точности отвечают наиболее часто встречающимся типам опытных выходных кривых. Уравнение (7) содержит только одну эмпирическую константу $\varkappa$, уравнение (8) — две — k и ξ. Числовые значения этих констант, определенные в модельных лабораторных опытах на малых колонках, служат необходимыми параметрами при расчете и проектировании укрупненных производственных установок: они дают возможность рассчитать так называемую «динамическую емкость фильтров до проскока», исходя из полной сорбционной емкости сорбента b_0, которая определяется обычно независимым статическим методом. Кроме того, наша практика на протяжении нескольких лет показала, что уравнение (7) благодаря своей простоте и легкости расчетов при помощи готовых таблиц (см. пример 1) является чрезвычайно удобным для быстрой обработки, классификации и оценки обширного опытного материала в ходе научно-исследовательской работы по изысканию новых схем и методов использования ионообменных фильтров для промышленных и аналитических целей.

ВЫВОДЫ

1. Дано доказательство теоремы о необходимом и достаточном условии, определяющем стационарность режима параллельного переноса фронта при сорбционном фильтровании.

2. На основе этого условия предложен метод вывода асимптотических форм уравнений динамики сорбционного фильтрования, иллюстрированный шестью примерами такого вывода для наиболее простых типов кинетических уравнений.

3. Выведенные уравнения динамики ионного обмена [уравнений (6а), (7) и (8)] с большой точностью описывают ход опытных выходных кривых, отвечающих различным условиям опыта. Они достаточно просты и позволяют легко производить количественную обработку опытных данных, в частности, для вычисления параметров, числовые значения которых могут быть использованы для проектирования производственных ионообменных фильтров на основе модельных лабораторных опытов.

4. Приведены примеры использования выведенных уравнений при анализе опытных данных по динамике обмена катионов Na^+ на H^+, причем показано, что в случае обмена на сульфофенолформальдегидном катионите, представляющем собой набухающий гель, кинетика процесса определяется простым уравнением химической кинетики второго порядка; в случае обмена на сульфированном угле, совершающемся на его высокоразвитой поверхности, кинетика определяется более сложным уравнением.

Приношу глубокую благодарность проф. С. А. Вознесенскому за неизменный интерес к настоящему исследованию, за создание и обеспечение всех условий, способствовавших его осуществлению, за внимательное и критическое рассмотрение результатов.

Поступила
17.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. D. De Vault, Journ. Amer. Chem. Soc., 65, 532, 1943.
2. J. Weiss, Journ. Chem. Soc. [London], 297, 1943.
3. J. E. Walter, Journ. Chem. Phys. 13, № 6, 229, 1945.
4. Я. М. Биксон, О роли диффузионно-кинетических факторов в динамике сорбции, Диссертация М., 1950.
5. E. Glueckauf, Proc. Roy. Soc. A186, 35, 1946.
6. E. Glueckauf, Journ. Chem. Soc. [Lond], 1302, 1947.
7. Г. В. Самсонов, ДАН СССР, 97, 707, 1954.
8. Н. А. Фукс, Усп. химии, 18, 206, 1949.
9. О. М. Тодес, В. В. Рачинский, Журн. физ. химии, 29, 1591, 1955.
10. О. М. Тодес, В. В. Рачинский, Журн. физ. химии, 29, 1909, 1955.
11. В. В. Рачинский, О. М. Тодес, Журн. физ. химии, 30, 407, 1956.
12. С. Е. Бреслер, ДАН СССР, 97, 699, 1954.
13. О. М. Тодес, Я. М. Биксон, ДАН СССР, 75, 727, 1950.
14. Я. М. Биксон, Журн. физ. химии, 27, 1530, 1953.
15. Н. Н. Туницкий, Е. П. Чернева, В. И. Андреев, Журн. физ. химии, 28, 2006, 1954.
16. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский, А. Н. Тихонов, Журн. физ. химии, 19, 253, 1945.
17. А. Н. Тихонов, А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский, Журн. физ. химии, 20, 1113, 1946.
18. Я. Л. Забежинский, А. А. Жуховицкий, А. Н. Тихонов, Журн. физ. химии, 23, 192, 1949.
19. Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь, С. А. Вознесенский, ЖРФ-ХО, 61, 1107, 1929.
20. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, М., 1932.
21. H. C. Thomas, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 1664, 1944.
22. Г. Томас, Статья в сборн. «Хроматография» под ред. акад. М. М. Дубинина, ИИЛ, М.— Л., 1949. Оригинал — Ann. N. Y. Acad. Sci., 49, 161, 1948.
23. Г. Томас, глава в кн. «Ионный обмен», под ред. К. В. Чмутова, ИИЛ, М.—Л., 1951.
24. N. R. Amundson, Journ. Phys. a. Colloid Chem., 52, 1153, 1948.
25. N. R. Amundson, Journ. Phys. a. Colloid Chem., 54, 812, 1950.
26. P. R. Kasten, L. Lapidus, N. R. Amundson, Journ. Phys. Chem., 56, 683, 1952.
27. L. Lapidus, N. R. Amundson, Journ. Phys. Chem., 56, 984, 1952.
28. Л. В. Радушкевич, ДАН СССР, 57, 471, 1947.
29. Н. Н. Туницкий, И. М. Шендерович, Журн. физ. химии, 26, 1425, 1952.
30. С. Е. Бреслер, ДАН СССР, 90, 205, 1953.
31. С. Е. Бреслер, Я. С. Уфлянд, Журн. техн. физ., 23, 1443, 1953.

THE STEADY STATE OF SORPTION FILTRATION AND THE LIMITING EQUATIONS FOR THE DYNAMICS OF ION EXCHANGE

W. L. Anokhin

(*Moscow*)

Summary

It has been shown that Eq. (I) (where $\sigma = c/c_0$, $\beta = b/b_0$, c_0 being the initial, and c e variable concentrations of the solute, and b_0 the limiting, and b the variable amounts of rbate) determines a requisite and sufficient condition for the establishment of the steady ate of sorption filtration, characterized by a parallelity of front transition. On applying is condition to the system of initial differential equations for the material balance and e rates, assymptotic forms of the equations for the dynamics of sorption filtration e easily derived. These equations are valid for cases in which the sorption filtra- n corresponds to a convex isotherm. In this way the Eqs. (6a, 7 and 8) for ion change filtration were derived (v designating the effluent volume, $\varkappa$, k and ξ, constants, d m — the mass of the sorbent layer). The equations describe well the shape of the perimental curves for different conditions, as was illustrated by the cationic exchange $^{+}$ — H^+ on phenol-sulfonic-formaldehyde resin and on sulfonated coal.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ThC, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ РАСПАДЕ ThB, ВХОДЯЩЕГО В СОСТАВ НЕКОТОРЫХ ФЕНИЛПРОИЗВОДНЫХ СВИНЦА

В. Д. Нефедов и М. П. Бельды

В работах [1—6] были рассмотрены основные факторы, определяющие химическое состояние дочерних атомов, образующихся в результате β-распада.

Из них работы [1—3] посвящены изучению химического состояния RaE, возникающего при распаде RaD, входящего в состав различных металлоорганических производных.

Наиболее подробно этот вопрос был изучен на примере тетрафенил- и трифенилхлорида свинца в работе [1].

В настоящей статье мы ограничимся в основном лишь сообщением экспериментальных результатов, полученных нами при изучении химического состояния ThC (60,5 мин.), возникающего в результате распада ThB (10,6 часа), входящего в состав аналогичных фенилпроизводных.

Мы сообщим также о результатах опытов по выделению ThC″ из $ThC(C_6H_5)_3$.

Подобные исследования представляют интерес, во-первых, с точки зрения выяснения влияния особенностей процесса радиоактивного распада материнского атома на химическое состояние дочернего продукта и, во-вторых, для целей получения радиохимически чистых препаратов ThC и ThC″ высокой удельной активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление препаратов. Необходимые для работы препараты $Bi(C_6H_5)_3$, $Bi(C_6H_5)_3Cl_2$ синтезировались по методам, описанным в монографии [7]. Они имели температуру плавления: $Bi(C_6H_5)_3$ — 76—77°C, $Bi(C_6H_5)_3Cl_2$ — 140—141° C, что соответствует литературным данным.

Приготовление хлористого свинца, меченного ThB. Навеска 4—5 *г* $PbCl_2$ кипятилась 5 мин. в термостойком стакане с 50 *мл* 5% HCl вместе с танталовыми пластинками, которые активировались в тороновом источнике (~40 mC) в течение 1—2 суток. Затем пластинки вынимались из раствора, а $PbCl_2$ кипятился с кислотой еще некоторое время. При этом ThB распределялся в хлористом свинце, так как последний заметно растворим в горячей 5%-ной HCl. После охлаждения раствора в водяной бане со льдом осадок отсасывался и сушился при температуре около 100° С. Полученный таким образом сухой меченный ThB хлористый свинец использовался для синтеза тетрафенилсвинца.

Синтез тетрафенилсвинца, меченного ThB. Ввиду сравнительно короткого периода полураспада ThB (10,6 часа) нам необходимо было найти метод быстрого получения $Pb(C_6H_5)_4$. Для этого была использована общая схема реакции:

$$4\ RMgX + 2PbX_2 \rightarrow R_4Pb + 4MgX_2 + Pb.$$

В свежеприготовленный из 7 *мл* бромбензола, 1,5 *г* магния и 20 *мл* абсолютного эфира реактив Гриньяра приливалось 20 *мл* сухого толуола. Затем при слабом нагревании и постоянном перемешивании в реакционную колбу присыпался порциями по 50 *мг* через трехминутные интервалы сухой $Pb(ThB)Cl_2$ (4—5 *г*), приготовленный вышеописанным методом. После этого реакционная смесь кипятилась в течение 2 час. при постоянном энергичном перемешивании, охлаждалась в водяной бане со льдом и разлагалась постепенно небольшими порциями 10%-ного раствора NH_4Cl. Осадок, содержащий главным образом $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$, отсасывался на воронке Бюхнера, промывался горячим спиртом и эфиром. Из высушенной при 100° С серой массы театрафенилсвинец извлекался горячим хлорофором или бензолом (не больше 50 *мл*). Выпавшие из раствора по охлаждении кристаллы $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$ перекристаллизовывались и имели температуру плавления 224—226°С.

Приготовление $Pb(ThB)Cl_2$ следует вести одновременно с синтезом реактива Гриньяра.

Таким образом чистый кристаллический тетрафенилсвинец, меченный ThB, был синтезирован нами в течение 4 час., включая сюда и время синтеза реактива Гриньяра.

Синтез трифенилхлорида свинца, меченного ThB. Синтез $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$ проводился по методике, описанной в работе [7], из $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$, температура плавления его, 204—208°C, согласуется с литературными данными.

Используемые нами в качестве материнских молекул $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$ и $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$ устойчивы и хорошо растворимы в бензоле, хлороформе и почти не растворимы в эфире, спирте, петролинейном эфире. Предполагалось, что ThC, возникающий при распаде ThB, стабилизируется, хотя бы частично, в виде фенилпроизводных висмута, основные из которых $Bi(C_6H_5)_3$ и $Bi(C_6H_5)_3Cl_2$ вполне устойчивы и легко растворимы во всех вышеперечисленных растворителях.

Идентификация этих дочерних форм проводилась методом изотопных металлоорганических носителей.

Различные отношения фенилпроизводных свинца и висмута к органическим растворителям, а также их хорошая кристаллизуемость дали возможность при соответствующих условиях добиться быстрого и полного разделения материнских и дочерних форм. Особенно удачный метод разделения был найден для пар $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$ — $Bi(ThC)(C_6H_5)_3Cl_2$ и $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$ — $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$. Неорганический ThC, возникающий при распаде ThB, входящего в состав фенилпроизводных, определялся экстрагированием соляной кислотой и методом адсорбции на стекле.

Фенилпроизводные свинца и висмута, как и большинство металлоорганических соединений, обладают свойством не обмениваться атомом металла [8] (о возможности электронного обмена в системе $(C_6H_5)_3BiCl_2$— $Bi^*(C_5H_6)_3$ см. работу [1], что позволяло идентифицировать дочерние химические формы, не опасаясь нарушения первоначально возникших соотношений между ними.

Измерения проводились по β-лучам ThC и ThC″, которые имеют энергию соответственно 2,2 и 1,8 MeV [9, 10], тогда как ThB испускает легко задерживаемые β-частицы с энергией 0,355 и 0,589 MeV [9]. Поглотитель толщиной ~200 *мг/см²* полностью задерживает β-частицы ThB [11, 12]. В наших опытах сухие препараты покрывались алюминиевой пластинкой весом 240 *мг/см²*; кроме того, счетчики, на которых производились измерения, имели толщину стенки 35 *мг/см²*. Для жидкостных измерений были изготовлены кюветы с толщиной стенки 220 *мг/см²*.

Так как навески материнского и дочернего веществ брались одинаковыми и измерения проводились в совершенно идентичных условиях, поправка на самопоглощение и рассеивание β-частиц не вводилась.

ThB (10,6 часа) неудобен для хранения полученного радиоактивного препарата, требовалось многократное повторение синтеза исходных соединений.

При выполнении настоящей работы нами проведено около 50 синтезов тетрафенилсвинца, меченного ThB.

Изучение химического состояния ThC, возникающего при распаде ThB, входящего в состав $Pb(ThC)(C_6B_5)_4$.

Установить долю неорганического ThC экстрагированием водой нельзя, так как в нейтральной среде он почти количественно (90,4%) адсорбируется стеклом [13], что привело бы к значительным потерям.

В кислой среде ThC адсорбируется значительно меньше. Концентрация кислоты, при которой не наблюдается заметной адсорбции ThC и не происходит разрушения недостаточно стойкого к кислотам $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$ [7], была установлена нами в результате серии опытов по экстрагированию неорганического ThC соляной кислотой различной концентрации (5, 10 и 15%).

Около 50 *мг* свежеприготовленного $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$ растворялось в 20 *мл* бензола непосредственно в делительной воронке, в которой после выдерживания полученного раствора в течение 7 час. производилось встряхивание его с 20 *мл* соляной кислоты определенной концентрации. Время встряхивания было 20 и 60 мин. Затем проводилось разделение бензольного раствора и кислоты, которые переводились в отдельные кюветы. После измерения бензольного и солянокислого растворов снималась кривая распада активности последнего.

Доля извлекаемой части ThC рассчитывалась по формуле:

$$D_{\text{извл}} = \frac{Ak\,100e^{\lambda t}}{Ake^{\lambda t} + B}, \quad (1)$$

где $D_{\text{извл.}}$ —доля извлекаемого кислотой ThC в процентах; A — измеренная активность выделенного кислотой ThC в имп./мин.; k — отношение плотности кислоты к плотности бензола; B — измеренная активность бензольного раствора $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$ после экстрагирования кислотой в имп/мин.; λ — константа распада ThC; t — время от момента разделения слоев (т. е. разделения ThC и ThB) до момента измерения активности солянокислого раствора.

Таблица 1

с кислоты, %	Время встряхивания, мин.	Доля ThC, извлекаемая кислотой (накопление в растворе), %					Среднее
5	20	20	28	29	29	28	29
	60	32	33	29	—	—	32
10	20	30	29	28	—	—	29
	60	—	34	36	—	—	35
15	20	40	42	40	—	—	41
	60	51	51	46	—	—	49

Активность бензольного раствора измерялась непосредственно после разделения ThC и ThB (через 1—2 мин.), поэтому, поправка на накопление ThC не вводилась.

Результаты опытов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, с увеличением концентрации кислоты выход неорганического ThC значительно возрастает, что является результатом разрушения $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$ под действием кислоты.

Кривые распада активности, извлеченной соляной кислотой (рис. 1), показывают, что 15% HCl кроме $Bi(Th)C(C_6H_5)_3$ заметно разрушает и $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$, тогда как экстрагирование 5% и 10% HCl приводит к выделению радиохимически чистого ThC. Поскольку увеличение времени экстрагирования 5% HCl от 20 до 60 мин. не приводит к существенному увеличению выхода ThC, можно считать, что наблюдаемая активность солянокислого раствора обусловлена лишь неорганическим ThC, возникающим при радиоактивном распаде. Поэтому дальнейшие опыты по определению доли неорганического ThC проводились нами экстрагированием 5% HCl.

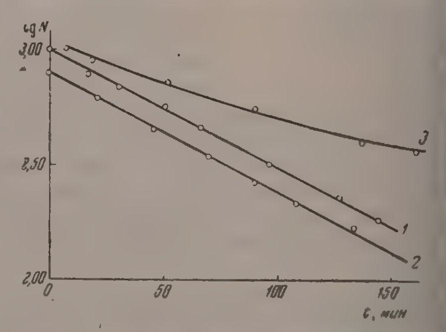
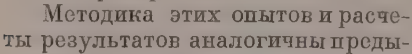


Рис. 1. Кривые распада активностей, извлеченных 5% HCl. $1 - T_{\text{эксп}} = 60$ мин.; 10% HCl; $2 - T_{\text{эксп}} = 60$ мин.; 15% HCl; $3 - T_{\text{эксп}} \gg 60$ мин.



Методика этих опытов и расчеты результатов аналогичны предыдущим. Разница лишь в том, что накопление продуктов распада ThB проводилось в данном случае не в растворе, а в кристаллах*. Встряхивания в течение 20 мин. более чем достаточно для установления экстракционного равновесия.

* Идентификация металлоорганических форм ThC проводилась также после накопления в кристаллах.

Кривая распада активности, извлеченной 5% HCl (рис. 2), свидетельствует о высокой радиохимической чистоте выделенного ThC.

Результаты по экстрагированию 5% HCl (табл. 2) совпали с результатами определения доли неорганического ThC методом адсорбции на стекле. Метод состоит в следующем.

Около 50 *мг* $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$, в котором ThB находится в равновесии с продуктами распада (накопление в кристаллах), растворялось в 20 *мл* бензола. Полученный прозрачный раствор пропускался с небольшой скоростью через фильтр Шотта № 3 в кювету с боковым отводом. Стаканчик, в котором готовился бензольный раствор $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$, споласкивался 20 *мл* чистого бензола, который затем просасывался через фильтр Шотта в ту же кювету. После удаления остатков бензола продуванием через фильтр воздуха адсорбированная на нем активность смывалась 40 *мл* 5% HCl в аналогичную кювету. Предварительно этими 40 *мл* 5% HCl споласкивался стаканчик. За момент разделения ThC и ThB принималось среднее время между началом и концом пропускания бензольного раствора через фильтр Шотта. После измерения активности бензольного раствора, пропущенного через фильтр, измерялась активность, смытая с фильтра 5% HCl.

Таблица 2

Метод	Доля неорганического ThC (накопление в кристаллах), %					Среднее
Экстрагир. 5% HCl (встрях. 20 мин.)	21	22	21	21	21	21*
Адсорб. на стекле	22	17	26	18	23	21

* Этот результат на 8% меньше полученного после накопления в растворе (29%), что объясняется большей вероятностью рекомбинации в кристаллах.

Расчет доли неорганического ThC проводился по формуле (1).

Исходя из этих результатов, за долю неорганического ThC в продуктах распада ThB при накоплении в кристаллах мы приняли 21%.

Выделение $ThC(C_6H_5)_3$ из $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$. В 5 *мл* чистого бензола растворялись навески ~400 *мг* $Bi(C_6H_5)_3$ и 100 *мг* $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$. После быстрого упаривания бензола при помощи струи воздуха и слабого подогревания из осадка небольшим количеством эфира извлекался $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$. Осадок $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$ отделялся фильтрованием. Среднее время между началом и концом фильтрования принималось за момент отделения ThC от ThB. Затем эфир быстро упаривался струей воздуха. Осадок растворялся в бензоле, в полученный раствор вводилось большое количество чистого неактивного тетрафенилсвинца, и смесь доводилась до кипения для его растворения. После быстрого удаления бензола производилось извлечение $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$ горячим спиртом. По охлаждении спирта выпадали кристаллы трифенилвисмута. Осадок быстро отсасывался и промывался на фильтре небольшим количеством спирта. Затем продуванием через него воздуха осадок подсушивался и помещался в сушильный шкаф (50—70°C). Во время высушивания выделенного $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$ производилось измерение активности исходного препарата $Pb(ThB)(C_6H_5)$ [4], 40 *мг* которого заранее помещалось в стандартную мишень (в дальнейшем такую мишень с материнским препаратом будем называть стандартом). Активность стандарта в наших опытах была от 10 000 до 5000 имп./мин. Навеска выделенного $Bi(ThC)(C_6H_5)_4$ в 40 *мг* помещалась в мишень, совершенно идентичную мишени стандарта; производилось измерение активности выделенной дочерней формы и проверка ее радиохимической чистоты. Одна из полученных кривых приведена на рис. 2. Период полураспада, полученный из кривой $T_{эксп}$ = 62 мин., неплохо совпадает с $T_{лит}$ = 60,5 мин.

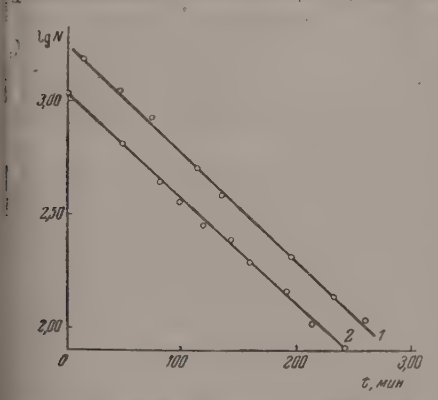


Рис. 2. Кривые распада активности, извлеченной 5% HCl. *1* — $T_{эксп}$ = 60 мин. и $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$; *2* — $T_{эксп}$ = 62 мин.

Повторные перекристаллизации не приводили к изменению удельной активности выделенного $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$ (табл. 3); следовательно, последний был выделен без при-

месей других дочерних форм и без примеси материнского вещества. Температура плавления выделенного $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$ 77° С также свидетельствовала о его химической чистоте.

Вычисление доли $ThC(C_6H_5)_3$ в продуктах распада ThB, входящего в состав $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$, производилось по формуле

$$D = \frac{A_2 M_2 m_1 \cdot 100}{m_2 M_1 A_1 e^{-\lambda t}}\ \%, \tag{2}$$

где D — доля дочерней формы в процентах; A_2/m_2 — удельная активность выделенной дочерней формы в *имп/мин мг*; A_1/m_1—удельная активность исходного вещества в *имп/мин. мг*; M_2 —навеска носителя для дочерней формы в *мг*; M_1 — навеска материнского вещества в *мг*; λ — константа распада ThC; t — время от момента разделения ThC и ThB до момента измерения активности выделенной дочерней формы в минутах.

Таблица 3

	Удельная активность $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$, *имп/мин.мг*			
После 1-й перекристаллизации	100	48	19	12
После 2-й перекристаллизации	104	50	20	12

В случае необходимости вводилась поправка на распад ThB. Результаты опытов приведены в табл. 4. Таким образом доля ThC, существующего в виде $ThC(C_6H_5)_3$, составляет 71%. Для определения доли пятивалентного ThC в продуктах распада ThB была сделана попытка выделить его с носителем $Bi(C_6H_5)_3Cl_2$. Опыты проводились следующим образом.

Выделение пятивалентного ThC из $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$. В 5 *мл* бензола растворялись 300 *мг* $Bi(C_6H_5)_3Cl_2$ и 100 *мг* $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$. После быстрого упаривания бензола из осадка небольшим количеством горячего спирта извлекался $Bi(ThC)(C_6H_5)_3Cl_2$, фильтрованием отделялся нерастворившейся в спирте $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$. По охлаждении из спирта выделялись кристаллы $Bi(ThC)(C_6H_5)_3Cl_2$, загрязненные следами ThB. Повторные перекристаллизации $Bi(ThC)(C_6H_5)_3Cl_2$ приводили к уменьшению удельной активности препарата.

Таблица 4

Доля $ThC(C_6H_5)_3$, %: после 1-й перекристаллизации	после 2-й перекристаллизации
70	72
71	74
65	68
75	75
Среднее	
70	72
71	

Третью перекристаллизацию не удавалось провести из-за малой активности выделенного препарата. Расчет результатов проводился по формуле (2). Из полученных данных (табл. 5) можно предположить, что ThC, возникающий при распаде ThB, в этом случае в очень небольшом количестве стабилизируется в окисленной форме.

Подводя общий итог результатов для всех дочерних форм исходного вещества $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$, получаем сравнительно хорошую сходимость баланса($21+71+6=98\%$).

Изучение химического состояния ThC, возникающего при распаде ThB, входящего в состав $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$. Для выяснения влияния химического состояния материнского вещества на формы стабилизации ThC мы проделали опыты с применением $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$.

При этом пятивалентный ThC, если он образуется при распаде ThB, может стабилизироваться в виде $ThC(C_6H_5)_3Cl_2$. Эту дочернюю форму можно легко выделить с носителем $Bi(C_6H_5)_3Cl_2$, который является наиболее устойчивым из всех металлоорганических соединений висмута [7,14].

При распаде ThB, входящего в состав трифенилхлорида свинца, кроме $ThC(C_6H_5)_3Cl_2$ могут образоваться $ThC(C_6H_2)Cl$, $ThC(C_6H_5)Cl_2$, $ThC(C_6H_5)_3$

и неорганический ThC. Как установлено выше, $ThC(C_6H_5)_3$ можно выделять с его изотопным носителем $Bi(C_6H_5)_3$.

Идентификация радиовисмута в виде $ThC(C_6H_5)_2Cl$ и $ThC(C_6H_5)Cl_2$ весьма затруднительна ввиду их неустойчивости; кроме того, количество этих форм, по-видимому, весьма незначительно. В наших опытах эти формы должны выделяться вместе с неорганическим ThC при экстрагировании кислотой.

Таблица 5

Доля $ThC(C_6H_5)^{++}$, %	
после 1-й перекристаллизации	после 2-й перекристаллизации
15	6
18	6
—	4
—	7
Среднее	6

Определение доли «извлекаемой части». Эти опыты проводились аналогично определению процента неорганического ThC в случае $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$. Экстрагирование производилось 5% HCl из бензольного раствора $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$. Проверка радиохимической чистоты «извлекаемой части» и в этом случае дала хорошее совпадение $T_{эксп} = 60$ мин. с $T_{лит} = 60{,}5$ мин. (рис. 3). Результаты опытов, рассчитанные по формуле (1), приведены в табл. 6

Выделение $ThC(C_6H_5)_3Cl_2$ из $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$. Навески 300—350 *мг* $Bi(C_6H_5)_3Cl_2$ растворялась в 4—5 *мл* чистого бензола, в этом же растворе растворялось 100 *мг* препарата $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$, в котором дочерние продукты ThB накапливались в кристаллах. После быстрого удаления бензола до объема 1 *мл* в раствор приливался спирт приблизительно до первоначального объема.

Экспериментально установлено, что в этих условиях $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$ целиком остается в растворе, а $Bi(ThC)(C_6H_5)_3Cl_2$ практически полностью кристаллизуется при охлаждении. Дальнейшие операции по выделению $ThC(C_6H_5)_3Cl_2$ велись совершенно так же, как при выделении $ThC(C_6H_5)_3$ из $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$.

Таблица 6

Доля «извлекаемой части»,%						Среднее
19	20	17	16	18	17	18

Примечание. За долю «извлекаемой части» принят средний результат — 18%.

Как видно из табл. 7, удельная активность $Bi(ThC)(C_6H_5)_3Cl_2$ оставалась постоянной при перекристаллизациях, что говорит об отсутствии примесей других дочерних форм в выделенном $Bi(Th)(C_6H_5)_3Cl_2$, а также примесей исходного препарата.

Последнее подтверждается совпадением $T_{эксп} = 60$ мин. для ThC с периодом полураспада $T_{лит} = 60{,}5$ мин. (рис. 3). Интервал времени от момента разделения ThC и ThB до начала измерения реактивности выделенного $Bi(ThC)(C_6H_5)_3Cl_2$ не превышал 20—25 мин.

Таблица 7

Удельная активность $Bi(ThC)(C_6H_5)_3Cl_2$, *имп/мин·мг*		
после 1-й перекристаллизации	после 2-й перекристаллизации	после 3-й перекристаллизации
27,5	26,5	—
19,2	19,6	19,6
16,1	15,8	16,3

Вычисление процентного содержания $ThC(C_6H_5)_3Cl_2$ в продуктах распада ThB производилось по формуле (2). Результаты приведены в табл. 8. Так как удельная активность $Bi(ThC)(C_6H_5)_3Cl_2$ при повторных перекристаллизациях не изменялась, то к истинной величине доли $ThC(C_6H_5)_3Cl_2$ будет ближе всего среднее арифметическое всех результатов, приведенных в табл. 8, т. е. 43%.

Выделение $ThC(C_6H_5)_3$ из $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$. В 5 *мл* бензола растворялись 500 *мг* $Bi(C_6H_5)_3$ и 150 *мг* $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$. Дальнейшие операции проводились совершенно аналогично разделению пары $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$ — $Bi(ThC)(C_6H_5)_3Cl_2$. При этом $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$ полностью удалось отделить от материнского вещества. Период полураспада ThC,

полученный из кривой (рис. 3) $T_{эксп} = 61$ мин., хорошо совпадает с литературными данными $T_{лит} = 60{,}5$ мин. Результаты опытов по выделению $ThC(C_6H_5)_3$ из $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$ приведены в табл. 9.

За процентное содержание $ThC(C_6H_5)_3$ в продуктах распада ThB принят средний результат, полученный после второй перекристаллизации, равный 44%.

Таблица 8

Доля $ThC(C_6H_5)_2Cl_2$, %		
после 1-й перекристаллизации	после 2-й перекристаллизации	после 3-й перекристаллизации
44	42	—
43	43	43
42	41	42
Среднее		
43	42	43
43		

Таблица 9

Удельная активность $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$, имп мин·мг		Доля $ThC(C_6H_5)_3$, %	
после 1-й перекрист.	после 2-й перекрист.	после 1-й перекрист.	после 2-й перекрист.
28	25	46	44
14	15	43	46
18	17	47	44
		Среднее 46	44

Подводя общий итог результатов для всех дочерних форм исходного вещества $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$, получаем следующую сходимость баланса (43+44+18=105%). Для дополнительной проверки этого результата нами был проведен опыт с целью определить процентное содержание каждой дочерней формы непосредственно из одной пробы исходного вещества.

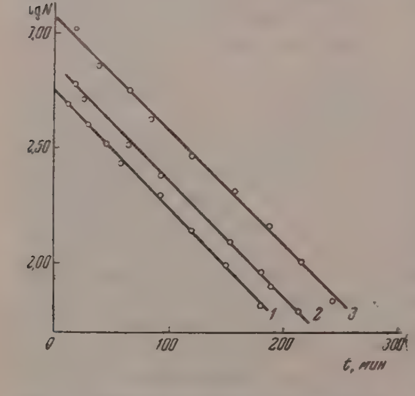


Рис. 3. Кривые распада активности, извлеченной 5% HCl. *1* — $T_{эксп} = 60$ мин.; $Bi(ThC)(C_6H_5)_3Cl_2$. *2* — $T_{эксп} = 60$ мин. и $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$; *3* — $T_{эксп} = 61$ мин.

Определение доли химических форм ThC непосредственно из одной пробы исходного вещества. Навески носителей $Bi(C_6H_5)_3Cl_2$, $Bi(C_6H_5)_3$ и препарата $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$ (соответственно 400, 450 и 100 *мг*) последовательно растворялись в 20 *мл* бензола в делительной воронке, где производилось встряхивание полученного раствора в течение 10 мин. с 20 *мл* 5% HCl. Дальнейшие операции и расчеты по определению доли извлекаемого 5% соляной кислотой ThC велись, так же как в предыдущих опытах, по экстрагированию. Только следует отметить, что разделение слоев в этом случае было гораздо хуже, чем при экстрагировании без присутствия в бензольном растворе носителей $Bi(C_6H_5)_3Cl_2$ и $Bi(C_6H_5)_3$.

В этом опыте доля «извлекаемой части» ThC найдена равной 15%. Результат несколько занижен по сравнению с данными предыдущих опытов по экстрагированию (18%). Бензольный раствор по измерении его активности после экстрагирования кислотой переливался из кюветы в стакан и упаривался до объема ~2 *мл* таким же способом, как в предыдущих опытах. К остатку приливалось 8 *мл* спирта. При небольшом охлаждении раствора $Bi(ThC)(C_6H_5)_3Cl_2$ и $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$ вместе выпадали в осадок, а $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$ оставался в растворе. Последующие операции по обработке осадка $Bi(ThC)(C_6H_5)_3Cl_2 + Bi(ThC)(C_6H_5)_3$ велись так же, как в случае выделения каждой дочерней формы отдельно. Разделение $Bi(ThC)(C_6H_5)_3Cl_2$ и $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$ было основано на хорошей растворимости

римости $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$ и очень плохой растворимости $Bi(ThC)(C_6H_5)_3Cl_2$ в петролейном эфире. О радиохимической чистоте выделенных таким образом $Bi(ThC)(C_6H_5)_3Cl_2$ и $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$ говорит хорошее совпадение периода полураспада ThC, вычисленного из экспериментальных данных (рис. 4) с $T_{лит}=60{,}5$ мин. Следует отметить, что радиохимическая чистота $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$ в этом опыте была достигнута без всяких повторных перекристаллизаций, поэтому идентификация форм ThC непосредственно из одной пробы исходного вещества более предпочтительна. В результате были получены следующие данные: $ThC(C_6H_5)_3$—38%, $ThC(C_6H_5)_3Cl_2$—42% после первой перекристаллизации и 40% после второй перекристаллизации [$Bi(ThC)(C_6H_5)_3$ не был выделен в количестве, достаточном для повторной перекристаллизации]. Как видно из результатов, полученные нами в предыдущих опытах данные хорошо воспроизвелись. Это еще раз подтверждает правильность наших опытов по идентификации химических форм ThC.

Выделение радиохимически чистого ThC″ из препарата $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$. Ввиду короткого периода полураспада

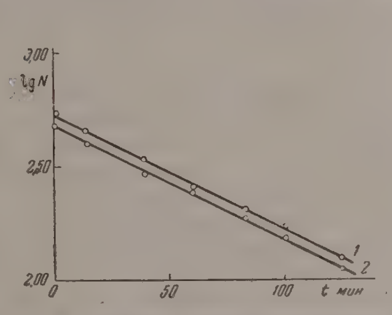


Рис. 4. Кривые распада активности $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$: 1 — $T_{эксп} = 60$ мин. $Bi(ThC)(C_6H_5)_3Cl_2$; 2 — $T_{эксп} = 60$ мин.

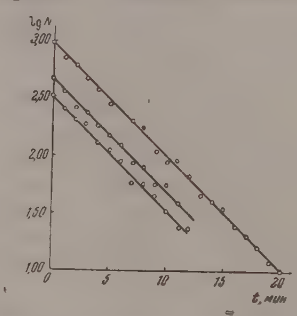


Рис. 5. Кривые распада ThC″, извлеченного водой из $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$, $T_{эксп} = 3$ мин.

ThC″ (3,1 мин.) изучение его химического состояния после распада ThC весьма затруднительно*.

Поскольку энергия отдачи при α-распаде вполне достаточна для разрыва химических связей, следует ожидать, что значительная часть ThC″ будет находиться в неорганической форме. ThC″ в такой форме, очевидно, можно извлечь экстрагированием водой из бензольного раствора $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$, что и было нами сделано. Радиохимически чистый препарат $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$ был получен методом, описанным выше. Разница заключается только в том, что при опытах с ThC″ бралось большое количество препарата $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$. Последнее обстоятельство давало возможность получить препарат $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$ с высокой удельной активностью. Методика выделения ThC″ сводится к следующему. Препарат $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$ растворялся в 15 *мл* бензола или эфира непосредственно в делительной воронке, где производилось встряхивание полученного раствора с 30 *мл* дестиллированной воды в течение 5 мин. В случае растворения в бензоле следует добавлять в раствор некоторое количество эфира — это значительно ускоряет и улучшает расслаивание после встряхивания. Сразу после разделения бензольного и водного слоев измерялась активность водного раствора и производилось снятие кривой распада. Счетчик включался на 30 сек. в начале каждой минуты, за оставшиеся 30 сек. записывался результат, и нумератор переводился в исходное положение. Снятые кривые распада приведены на рис. 5. Период полураспада $T_{эксп}$ =

* Вуд пытался установить химическую форму ThC путем определения его температуры возгонки [15].

$= 3$ мин. хорошо совпадает с $T_{лит} = 3{,}1$ мин. Процент извлекаемого водой ThC″ находился измерением активности водного, а затем бензольного раствора. Расчет проводился по формуле, аналогичной (1). Два опыта дали результаты 26 и 27%. Эти результаты должны быть приблизительно удвоены, поскольку при измерении активности исходного бензольного раствора счетчик регистрирует β-излучение ThC и ThC″, а при измерении активности водного раствора мы считаем только β-частицы ThC″. Тогда получаем, что доля неорганического ThC″ составляет приблизительно 50%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из соотношения:

$$E_M = \frac{536\, E_e^2}{M} + \frac{541\, E_e}{M}\, \mathrm{eV} \ [16,\ 17],$$

для энергии отдачиThC получаем $E \approx 2{,}6$ eV (максимальная энергия β-частиц 0,589 MeV), т. е. энергия отдачи ThC того же порядка, что и энергия одной химической связи. Этой энергии недостаточно для разрыва всех связей в $Pb(C_6H_5)_4$ или $Pb(C_6H_5)_3Cl$. Поэтому объяснить разрушение молекулы исходного вещества за счет энергии отдачи не представляется возможным.

На основании полученных результатов можно предполагать, что разрушение молекулы происходит в результате явления внутренней конверсии. В пользу этой точки зрения говорит достаточно удовлетворительное совпадение величины коэффициента внутренней конверсии γ-линии с энергией 238 keV (~30%) [18, 19] с выходом неорганического ThC после накопления в растворе (~30%). Мы ограничиваемся данными только для γ-линии с энергией 238 keV, поскольку интенсивность этой линии составляет 96% от общей интенсивности γ-излучения ThB [18—20].

Возможно, что примененный нами метод определения доли неорганического ThC после накопления в растворе является простым и удобным методом определения коэффициента внутренней конверсии γ-лучей.

Наши опыты показали, что химические формы стабилизации дочернего атома (ThC) сильно зависят от химической формы исходного вещества. Так как в случае $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$ ~70% ThC фиксируется в форме $ThC(C_6H_5)_3$, а при исходном веществе $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$ только ~ 40% ThC фиксируется в виде $ThC(C_6H_5)_3$. Кроме того, во втором случае было найдено, что приблизительно 40% ThC фиксируется в виде пятивалентного висмута в форме $ThC(C_6H_5)_3Cl_2$. Последнее можно объяснить увеличением заряда ядра на единицу при β-распаде. Стабилизации ThC в окисленной форме также способствует ионизация при β-распаде, вероятность которой для валентной оболочки оценивается близкой к единице [21, 22]. В случае исходного вещества $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$ нет условий для стабилизации пятивалентного ThC, и поэтому возможно, что ThC, возникший в форме $ThC(C_6H_5)_3^{++}$, восстанавливается до $ThC(C_6H_5)_3$, захватывая электроны из окружающей среды:

$$ThC\,(C_6H_5)_3^{++} + 2e \rightarrow ThC\,(C_6H_5)_3.$$

В пользу этого предположения говорит большая доля (~70%) дочерней формы $ThC(C_6H_5)_3$ в случае исходного вещества $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$. Выполненные нами опыты по выделению неорганического ThC″ свидетельствуют о том, что значительная часть (~50%) ThC″ находится в неорганической форме после α-распада ThC.

ВЫВОДЫ

1. Изучено химическое состояние ThC, получающегося в результате распада ThB, входящего в состав фенилпроизводных свинца $Pb(C_6H_5)_4$ и $Pb(C_6H_5)_3Cl$.

2. Дан метод выделения радиохимически чистого препарата ThC высокой удельной активности при помощи фенилпроизводных ThB.

3. Показана возможность получения радиохимически чистого ThC″ при помощи фенилпроизводных ThC.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 3.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Нефедов и В. И. Андреев, Журн. физ. химии, 31, 563, 1957.
2. R. R. Edwards, J. M. Day, a. R. F. Overman, Journ. Chem. Phys., 21, 9, 1955, 1953.
3. R. A. Martensen a. P. A. Leighton, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 2397, 1934.
4. W. H. Burgas a. J. W. Kennedy, Journ. Chem. Phys., 18, 1, 97, 1950.
5. T. H. Davies, Journ. Phys. a. Colloid Chem., 52, 3, 595, 1948.
6. R. Edwards, C. Coryell, AECU-50, 1948; BNL-C-7, 1948 см. [17], стр. 223.
7. А. Н. Несмеянов и К. А. Кочешков, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, вып. 5, стр. 78 и 8 стр. 127, М. — Л., Изд-во АН СССР 1947.
8. G. Hevesy, Zs. Phys. 16, 52, 1915; Ber., 53, 410, 1920.
9. B. W. Surgent, Proc. Roy. Soc., 139A, 659, 1933.
10. N. Feather, J. Kyles, R. Pringle, Proc. Phys. Soc., 61, 466, 1948.
11. N. Feather, Proc. Cambr. Phil. Soc., 34, 599, 1938.
12. L. E. Clendenin, Nucleonics, 2, 1, 12, 1948.
13. И. Е. Старик, Труды ГРИ, т. I, стр. 29 1930.
14. F. Challenger a. C. F. Allpress, Journ. Chem. Soc., 107, 627, 25, 1915.
15. A. Wood, Phil. Mag., 28, 168, 808, 1914.
16. R. R. Edwards, T. H. Davies, Nucleonics, 2, 6, 44, 1948.
17. А. Валь и Н. Боннер, Использование радиоактивности при химических исследованиях, 498, ИЛ, М 1954, перевод с англ.
18. A. Flammersfald, Zs. Phys. 114, 227, 1939.
19. D. G. Martin a. H. O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc., 195, 1042, 299, 1948.
20. C. D. Ellis, Proc. Roy. Soc., 138, A835, 318, 1932.
21. A. Migdal, Journ. of Phys. 4, 5, 449, 1941.
22. E. L. Feinberg, Journ. of Phys., 4, 5, 423, 1941.

AN INVESTIGATION INTO THE CHEMICAL STATE OF ThC, FORMED DURING DECOMPOSITION OF ThB, A CONSTITUENT OF CERTAIN PHENYL COMPOUNDS OF LEAD

V. D. Nefedov, M. P. Bel'dy

(*Leningrad*)

Summary

For the first time a method has been published for the synthesis of labelled ThB lead enyl derivatives, $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$ and $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$, which were used as original npounds to study the chemical state of ThC after decomposition of the ThB. The main mical forms of stabilization of ThC have been established both qualitatevely and antitatively and the fraction of inorganic ThC″ after decomposition of ThC, taken in form of $Bi(ThC)(C_6H_5)_3$, has been estimated. The composition of the initial comund, the medium and the properties of the radioisotope greatly affect the chemical te of its decomposition product. The procedure has been described for obtaining radiomically pure ThC and ThC″ preparations with the aid of lead and bismuth phenyl ivatives.

РАВНОВЕСИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Fe_xMn_{1-x})WO_4$ С ВОДОРОДОМ

Р. Д. Куршакова и Я. И. Герасимов

Основные природные вольфрамовые руды — ферберит, вольфрамит и гюбнерит — имеют переменный состав $(Fe_xMn_{1-x})WO_4$. Представляетс интересным изучить процесс восстановления таких вольфраматов и про следить, какие при этом появляются фазы. Было интересно также по лучить и термодинамические характеристики твердых растворов воль фраматов марганца и железа. В [1] содержится описание получени вольфраматов ряда $(Fe_xMn_{1-x})WO_4$, а также их химического и рентгено графического анализа.

Ранее в работах Т. Н. Резухиной, Ю. П. Симанова и Я. И. Герас мова [2, 3] было найдено, что восстановление индивидуальных вольфра матов железа и марганца протекает в одну стадию с образование Fe_7W_6+W и $MnO+W$ соответственно. Поэтому можно было ожидать, чт при восстановлении (Fe_xMn_{1-x}) WO_4 будут образовываться те же самы фазы.

Равновесие восстановления вольфраматов изучалось циркуляционны методом. Схема установки была описана в работе Я. И. Герасимова Т. Н. Резухиной [4]. Изучались вольфраматы следующих составо $(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4$ при 902, 967, 1004 и 1050° С и $(Fe_{0,41}Mn_{0,59})WO_4$ пр 971° С.

С ростом температуры весьма заметно увеличивается спекаемость изу чавшихся вольфраматов, поэтому при более высоких температурах иссле дования не проводились. Не могло быть также изучено равновесие и пр более низких температурах из-за весьма незначительной скорости реак ции.

С целью гомогенизации препарата после каждого опыта данной сери осуществлялись повторные растирания навески вещества в яшмово ступке; при этом учитывались потери при растирании.

Константа равновесия считалась установленной после совпадени величин в двух-трех последовательных опытах при неизменном состав препарата.

Рентгенографический анализ продуктов частичного и полного восста новления, а также опыты по полному восстановлению вольфраматов пока зали, что уже в начальных стадиях процесса появляются металлически вольфрам Fe_7W_6 и MnO, которые и являются конечными продуктами вос становления. Это позволяет написать уравнение реакции восстановлени $(Fe_xMn_{1-x})WO_4$ водородом в расчете на один моль H_2:

$$\frac{1}{3+x}(Fe_xMn_{1-x})\,WO_4+H_2=\frac{x}{7(3+x)}\,Fe_7W_6+\frac{7-6x}{7(3+x)}\,W+\frac{1-x}{3+x}\,MnO+H_2O. \quad (1$$

[В предельных случаях при $x=1$ $(FeWO_4)$ и $x=0$ $(MnWO_4)$ это уравне ние превращается в уравнение реакции восстановления соответствующег вольфрамата.] Следовательно, для $(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4$ реакция буде иметь вид:

$$\frac{1}{3,66}(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4+H_2=\frac{0,66}{25,62}Fe_7W_6+\frac{3,04}{25,62}\,W+\frac{0,34}{3,66}\,MnO+H_2O, \quad (1a$$

ия $(Fe_{0,41}Mn_{0,59})WO_4$:

$$\frac{1}{3,41}(Fe_{0,41}Mn_{0,59})WO_4 + H_2 = \frac{0,41}{23,87}Fe_7W_6 + \frac{4,54}{23,87}W + \frac{0,59}{3,41}MnO + H_2O \quad (1б)$$

На рис. 1 и 2 представлены зависимости констант равновесия K_p от содержания кислорода в вольфрамате для различных температур. Константы равновесия K_p измерялись с точностью до 0,002—0,003. На абсциссе рис. 1 и 2 нанесено содержание кислорода в атомах (n) на один атом вольфрама, остающегося в препарате в ходе восстановления. Как видно из этих рисунков, кривые зависимости константы равновесия

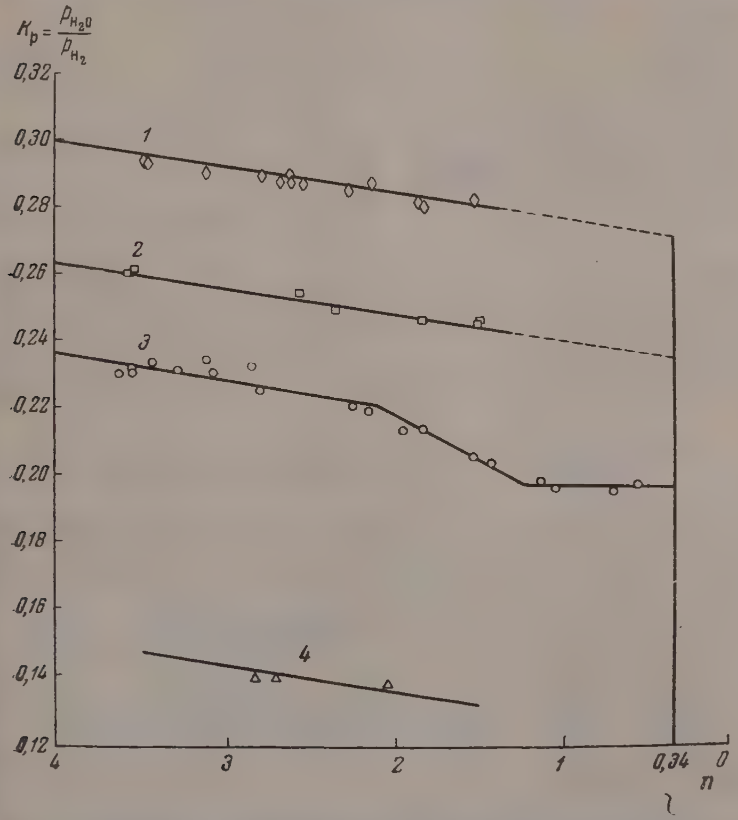


Рис. 1. Константы восстановления $(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4$: *1* — равновесие при 1050°C; *2* — равновесие при 1004° C; *3* — равновесие при 967° C; *4* — равновесие при 902°C

содержания оставшегося в вольфрамате кислорода идут наклонно. Для $(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4$, при 967° C и для $(Fe_{0,41}Mn_{0,59})WO_4$ при 971° C по достижении определенной степени восстановления константы изменяются более резко, а затем вновь постепенно снижаются. Однако наклон всех кривых значительно меньше, чем можно было бы ожидать, исходя из данных по восстановлению индивидуальных вольфраматов железа и марганца и предполагая, что восстанавливается преимущественно вольфрамат железа. Сравнение величин ΔZ_T^0, вычисленных из опытных констант равновесия восстановления $(Fe_xMn_{1-x})WO_4$, с ΔZ_T^0 вычисленными по закону

аддитивности из констант равновесия для $FeWO_4$ и $MnWO_4$ показывает, что восстановление смешанных вольфраматов протекает с большей легкостью, чем этого можно было бы ожидать по закону аддитивности (см. таблицу).

Для $(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4$ мы смогли проследить зависимость констант равновесия от температуры. Сравнивались константы равновесия для вольфраматов одинаковой степени восстановления ($n = \text{const}$, где n — число атомов кислорода, имеющихся в препарате и приходящихся на один атом вольфрама). Эти данные представлены на рис. 3. Точки, отвечающие температуре в 902° С, не ложатся на прямую. Интересно отметить, что подобный же факт наблюдался для индивидуального вольфрамата мар-

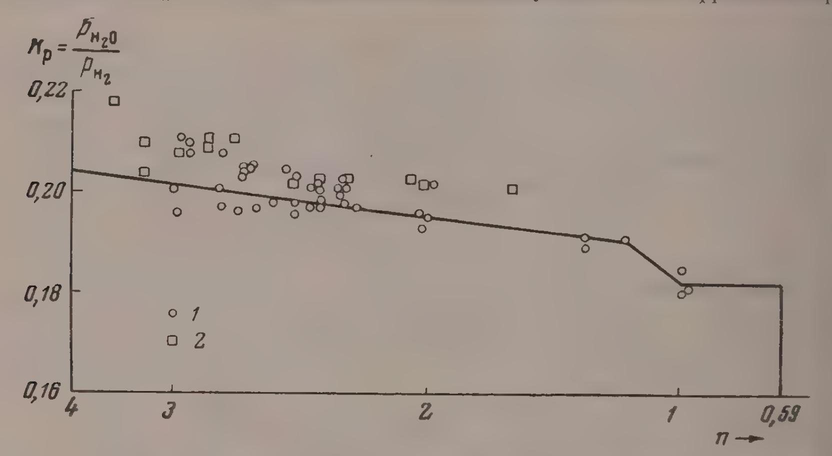


Рис. 2. Константы восстановления $(Fe_{0,41}Mn_{0,59})WO_4$. *1* — константы со стороны восстановления; *2* — константы со стороны окисления

ганца [2]. Очевидно, в этой области температур восстановление протекает по иному пути. Но рентгенографический анализ как в случае $MnWO_4$, так и в случае $(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4$ не дает прямых указаний на наличие иных фаз, кроме указанных ранее.

Линейная зависимость $\lg K_p = f(1/T)$ подтверждает тот факт, что в указанном интервале температур и составов восстановление протекает с образованием одних и тех же фаз.

Из наклона прямых $\lg K_p = f(1/T)$ можно найти значение теплового эффекта реакции восстановления вольфрамата водородом. Для $(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4$, $\Delta H = 10\,060 \pm 150$ *кал* (для всех степеней восстановления при n, равном от 3,3 до 1,8) в интервале температур от 967 до 1050° С.

Так как линейная зависимость $\lg K_p = f(1/T)$ в указанной температурной области соблюдается довольно хорошо, опытные данные можно охватить уравнением

$$\lg K_p = -\frac{10\,060}{4,575T} + 1,144.$$

Как видно из рис. 1 и 2 [изотермы $t = 967°$ С для $(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4$ и $t = 971°$ С для $(Fe_{0,41}Mn_{0,59})WO_4$], константы равновесия по достижении определенной степени восстановления претерпевают более резкое изменение. Одновременно, как показал рентгенографический анализ, резко изменяются (увеличиваются) и межплоскостные расстояния в кристаллических решетках вольфраматов, до этого увеличивавшиеся довольно плавно. Удовлетворительных объяснений обнаруженному факту нам найти не удалось. Также затруднительно интерпретировать и имеющийся небольшой наклон в ходе констант равновесия с восстановлением. Если

Вещество	$T°$, K	$\Delta \mathring{Z}_{T\ \text{оп}}$ на 1 атом кислорода, *кал*	$\Delta \mathring{Z}_{T\ \text{адд}} = -RT\,[x \ln K_{p\ FeWO_4} + (1-x) \ln K_{p\ MnWO_4}]$, *кал*	$\Delta \mathring{Z}_{T\ \text{образ}} = \Delta \mathring{Z}_{T\ \text{оп}} - \Delta \mathring{Z}_{T\ \text{адд}}$, *кал*	$\Delta \mathring{Z}_{T\ \text{ид}}$, *кал*	$\Delta \mathring{Z}_{T\ \text{образ}} - \Delta \mathring{Z}_{T\ \text{ид}}$, *кал*
$FeWO_4$	1240	3358				
	1244	3339				
	1277	3158				
	1323	2962				
$MnWO_4$	1240	5698				
	1244	5679				
	1277	5488				
	1323	5225				
$(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4$	1240	4145	4152	—7	—1580	1573
	1277	3528	3968	—440	—1627	1187
	1323	3300	3731	—431	—1712	1281
$(Fe_{0,41}Mn_{0,59})WO_4$	1244	4026	4719	—693	—1684	989

опытаться объяснить этот факт тем, что в начале процесса восстановле-ия преимущественно «извлекается» и восстанавливается $FeWO_4$, затем начинаст восстанавливаться $MnWO_4$ (фракционированное восста-эвление), то следовало бы ожидать и более резкого изменения константы

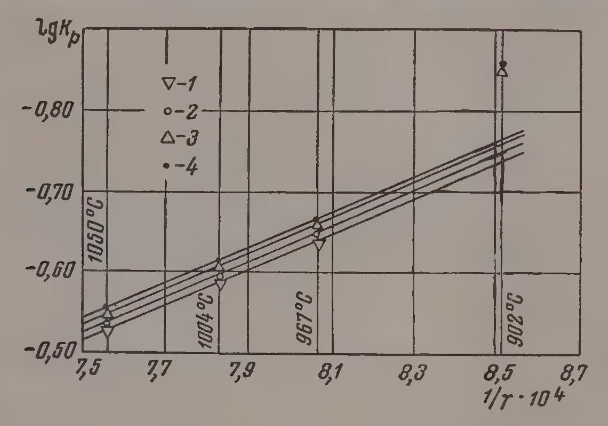


Рис. 3. Зависимость $\lg K_p$ от $1/T$ для реакции восстановления $(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4$ водородом, взятая для различных степеней восстановления: *1* — $n = 3{,}3$; *2* — $n = 2{,}8$; *3* — $n = 2{,}3$; *4* — $n = 1{,}8$ атома кислорода

вновесия от некоторого значения ее для исходного твердого раствора ожет быть. аддитивного) до величины K_p для $MnWO_4$. Однако этого не блюдается. Константа равновесия в процессе восстановления изменяется шь немного, не снижаясь в конце восстановления до значений для WO_4. Процесс избирательного восстановления имеет, по-видимому, сто, но в незначительной степени. Очевидно, именно обогащением ходного вольфрамата марганцем в процессе восстановления можно объяс-ть факт увеличения межплоскостных расстояний, а значит, и постоян-х кристаллической решетки вольфрамата. Но уже при суммарном со-ржании оставшегося в вольфрамате кислорода $n = 2{,}0$—$1{,}7$ атома

межплоскостные расстояния d_{hkl} возрастают весьма сильно и становятся не сравнимыми с соответствующими величинами d_{hkl} исходных вольфраматов. Определение состава, получающегося в процессе восстановления вольфрамата, путем подсчета по аддитивному закону из опытных величин d дает отрицательное [!] содержание железа в вольфрамате. Нельзя также объяснить это явление упорядочением твердого раствора, так как образование упорядоченной фазы не должно вызвать резкого скачка в параметрах решетки, подобного имеющемуся у нас.

Объяснение медленному снижению константы можно видеть в происходящей вторичной обменной реакции между вольфраматом и выделяющейся при восстановлении закисью марганца:

$$(Fe_xMn_{1-x})\,WO_4 + MnO = (Fe_{x-y}Mn_{1-x+y})\,WO_4 + (Fe_yMn_{1-y})\,O.$$

Образовавшаяся в процессе восстановления MnO извлекает из вольфрамата железо в виде FeO и растворяет в себе. Конечно, и извлеченная закись железа может восстанавливаться, и при равновесии между всеми твердыми фазами газовая константа равновесия фазы (FeO — MnO) должна равняться константе для одновременно присутствующего частично восстановленного двойного вольфрамата. Так как состав вольфрамата в процессе восстановления меняется, то должна изменяться и константа равновесия (FeO — MnO), т. е. состав этой фазы. Казалось бы, что эту гипотезу легко подтвердить при помощи рентгенографического анализа. Однако из-за близости структур FeO и MnO, а также из-за наложения линий других фаз на некоторые линии MnO провести такой анализ не удается.

Из рассмотренного выше ясно, что восстановление вольфраматов, переменного состава протекает не всегда в одну ступень (как это имеет место при $t > 1000°$ С). Причем, даже в случае восстановления в одну ступень (высокие температуры), константа равновесия зависит от валового состава продукта восстановления вследствие изменения состава исходного вещества (смешанного вольфрамата), а, может быть, и продукта реакции. В этом случае вычисление $\Delta Z°$, характеризующего реакцию восстановления в целом, по формуле $\Delta Z° = -nRT \ln K_p$ невозможно из-за различия в значениях K_p при разных степенях восстановления. Поэтому вычисление велось путем интегрирования величины $\ln K_p$ по n, которое проводилось графически следующим образом: на каждом линейном участке изотермы бралось среднее значение $\ln K_p$ и умножалось на Δn — число молей H_2 или n — атомов кислорода, отнятых у вольфрамата, на данном участке восстановления. Суммируя полученные результаты от $n = 4$ до $n = 0{,}34$ (или 0,41 соответственно), т. е. графически интегрируя кривые $K_p = f(n)$, получаем значения ΔZ_T^0 для восстановления вольфраматов в расчете на 1 *г-атом* кислорода (см. таблицу).

Разность, представленная в столбце 5, является ΔZ_T^0 образования твердого раствора. Вычитая $\Delta Z_{T\,\text{ид}}^0$ для идеального раствора (столбец 6), вычисленные по уравнению:

$$\Delta Z = -RT\,[x \ln x + (1-x) \ln (1-x)],$$

из ΔZ_T^0 образования твердого раствора (столбец 5), получаем величину положительного отклонения от закона идеальных растворов.

ВЫВОДЫ

1. Изучено равновесие вольфрамата $(Fe_{0.66}Mn_{0.34})\,WO_4$ с газовой смесью $H_2 + H_2O$ при 967, 1004 и 1050° С и $(Fe_{0.41}Mn_{0.59})\,WO_4$ при 971° С. Найдено, что в начальных стадиях восстановления появляются металлический вольфрам, Fe_7W_6 и MnO. Эти фазы являются и конечными продуктами восстановления. Изотермы K_p имеют сложный вид.

2. Для $(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4$ зависимость $\lg K_p = f(1/T)$, построенная для определенных составов вольфрамата, имеет линейный вид.
3. В изученном интервале температур и составов (n) тепловой эффект реакции восстановления $(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4$ составляет $10\,060 \pm 150$ *кал*.
4. При образовании твердых растворов $(Fe_xMn_{1-x})WO_4$ из чистых солей наблюдается заметное положительное отклонение от закона идеальных растворов.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 20 III 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. П. Симанов, Р. Д. Куршакова, Журн. физ. химии, **31**, 820, 1957.
2. Т. Н. Резухина, Я. И. Герасимов, В. А. Морозова, Журн. физ. химии, **25**, 93, 1951.
3. Т. Н. Резухина, Ю. П. Симанов, Я. И. Герасимов, Журн. физ. химии, **25**, 305, 1951.
4. Т. Н. Резухина, Я. И. Герасимов, Ю. П. Симанов, Вестн. Моск. унт-та, № 6, 103, 1949.

THE EQUILIBRIUM BETWEEN THE SOLID SOLUTIONS $(Fe_x Mn_{1-x})WO_4$ AND HYDROGEN

R. D. Kurshakova **and** ***Ya. I. Gerasimov***

Summary

A study has been made of the equilibrium between $(Fe_{0.66} Mn_{0.34})WO_4$ and the gaseous mixture $H_2 + H_2O$ at 967°, 1004° and 1050° C and between $(Fe_{0.41} Mn_{0.59})WO_4$ and the latter at 971° C. It was found that in the initial stages of the reduction metallic W, Fe_7W_6 and MnO appear. These phases are also the final reduction products. The K_p isotherms have an involved shape.

In the case of $(Fe_{0.66} Mn_{0.34})WO_4$ the relationship $\lg K_p - f(1/T)$ plotted for given compositions of the tungstate is linear.

The heat effect of the reduction reaction of this tungstate has in the range of temperatures and compositions (n) studied a value of 10060 ± 150 cal.

During the formation of solid solutions of $(Fe_xMn_{1-x})WO_4$ from the pure salts, a noticeable positive deviation from the laws of ideal solutions occurs.

ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМИСТОГО МОДУЛЯ НА СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКА В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ Na_2O—SiO_2

А. В. Гладков

Существует большое число гипотез и представлений о структуре стекла, и из них, по нашему мнению, наиболее реальной в настоящее время следует считать гипотезу непрерывной беспорядочной сетки Захариазена [1]—Аппена [2]—Тарасова [3—6].

Ассоциированные жидкости, а тем более высокополимерные вещества, к которым мы относим стекла, обладают дальним порядком особого рода, а именно дальним порядком в криволинейных координатах. Этот порядок не может быть расшифрован рентгеноструктурным анализом.

Методом низкотемпературной теплоемкости с применением квантовой теории теплоемкости цепных и слоистых структур, разработанной В. В. Тарасовым [7,8], было доказано, что при составе, отвечающем отношению числа атомов кислорода к числу атомов кремния, равному трем, кремнийкислородный остов натрийсиликатных двухкомпонентных стекол состоит из «бесконечных» изогнутых в трех измерениях пространства цепей, состав которых отвечает $(SiO_3)_\infty$.

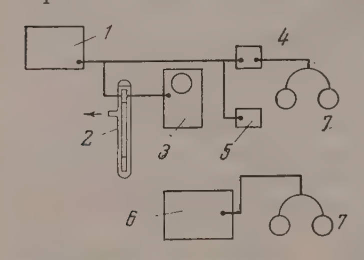


Рис. 1. Блок-схема установки. *1* — ГСС-6; *2* — составной вибратор; *3* — осциллограф ЭО-7; *4* — детектор; *5* — кварцевый гетеродин на 125 000 *гц*. Блоки *4* и *5* составляют так называемый калибратор КК-6; *6* — звуковой генератор ЗГ-10; *7* — телефон

Мы в своей работе попытались выяснить роль Na_2O в процессе разрушения непрерывной трехмерной сетки кремнеземистого стеклообразователя.

Метод низкотемпературной теплоемкости для этой широкой задачи был бы слишком громоздким. Поскольку, с другой стороны, сжимаемость вещества и скорость ультразвука являются очень чувствительными параметрами по отношению к структурным изменениям, было решено использовать простой и точный ультразвуковой метод составного вибратора [9—15], основанный на продольных колебаниях пьезокварцевого осциллятора. В качестве образцов стекла нами было выбрано более десяти различных по составу двухкомпонентных натрийсиликатных стекол, изготовленных в лабораторных условиях из химически чистых материалов.

Измерения скорости ультразвука производились по следующей схеме (рис. 1). Монтировался торец к торцу составной вибратор с промежуточным звукопроводящим стержнем из плавленого кварца. Склейка осуществлялась клеем БФ-2. Перед склейкой звукопроводящий столбик и исследуемые образцы сошлифовывались вручную до длины, соответствующей собственной частоте пьезокварца. Формула расчета собственной частоты исследуемого образца f_3 по собственным частотам элементов составного вибратора имеет вид:

$$f_3 = f_{c3} + \frac{m_1}{m_3}(f_{c3} - f_1) + \frac{m_2}{m_3}(f_{c3} - f_3), \qquad (1)$$

где f_{c3} — собственная частота вибратора, составленного из трех элементов; m_i — массы элементов составного вибратора.

Собственная частота пьезокварцевого стержня x-среза квадратного сечения 4×4 *мм* и длиной 20 *мм* равнялась $f_1 = 128\,075$ *гц*, а собственная частота промежуточного столбика из плавленого кварца круглого сечения и длиной около 54 *мм* определялась предварительно по формуле:

$$f_2 = f_{c2} + \frac{m_1}{m_2}(f_{c2} - f_1). \qquad (2)$$

Резонансные частоты элементов вибратора находились методом нулевых биений при помощи звукового гнератора ЗГ-10. В нашей схеме частота определялась с точностью 0,05%.

Каждый раз, как только была найдена f_3 — собственная частота исследуемого образца, производился расчет скорости ультразвука в образце по уравнению

$$w_3 = \frac{2 f_3 l_3}{n}, \qquad (3)$$

где l_3 —длина образца, а n — число полуволн, укладывающихся на длину образца при резонансе.

Аналогичные измерения осуществлялись при температуре жидкого азота, причем для этого вибратор помещался в измерительную камеру, заполненную сухим водородом; последняя снизу, до определенной отметки, заливалась жидким азотом.

Скорость ультразвука при температуре жидкого азота подсчитывалась по формуле

$$w_{t3} = \frac{2 l_{t3} f_{t3}}{n}, \qquad (4)$$

где l_{t3} определялась по уравнению:

$$l_{t3} = l_{0t}(1 + \alpha \Delta T). \qquad (5)$$

Температурные коэффициенты расширения натрийсиликатных стекол определялись экспериментально на построенном для этого специально дилатометре. Данные приведены в табл. 1. Для плавленого кварца в интервале от 0 до —200° С, согласно Сосману [16], принималось $\alpha = -0{,}175 \cdot$

Таблица 1

Данные состав — свойства для натрийсиликатных стекол

Вес. %		Плотность ρ, $г/см^3$	w_0, м/сек	$\beta_s \cdot 10^{12}$, $см^2/дин$	w_t, м/сек	$1/w\, dw/dT \cdot 10^6$, 1/град.	$1/l\, dl/dT \cdot 10^6$, 1/град.	Примеси			
SiO_2	Na_2O							K_2O	Al_2O_3	CaO	Другие
38	43,86		4850				(16,63)	0,98	8,99	0,19	1,60
,14	47,13		4837				(15,86)	0,61	3,34	0,52	1,26
,20	46,88	2,5657	4795	1,6951	4975	—171,5	14,90		1,76		1,16
,84	41,64	2,5339	4786	1,7229	4955		(14,15)		1,09	0,24	0,19
,70	40,52	2,5284	4791	1,7230	4992		(13,85)		0,78		0,05
,00	39,40	2,5205	4797	1,7243	4975		(13,65)		0,60		
,96	37,04	2,5041	4805	1,7297	4955		13,05				
,26	33,34	2,4958	4805	1,7354	4955	—143,5	11,80		1,28		1,12
78	26,20	2,4445	4883	1,7122	5040	—142,9	9,62		0,94		0,08
59	22,48	2,4140	2932	1,7029	5038		9,28	0,53	0,12	0,15	0,13
90	21,60	2,4005	4990	1,6730	5105		9,03		0,50		
08	17,02	2,3735	5077	1,6345	5150	—140,6	7,70		0,82		0,07
00		2,2033	5721	1,3867	5597	+103,22	—0,175				

$\cdot 10^{-6}$. В скобках стоят значения коэффициентов расширения натрийсиликатных стекол, найденные интерполированием.

Адиабатическая сжимаемость β_s подсчитывалась по формуле

$$\beta_s = \frac{1}{w^2\rho}. \quad (6)$$

Значения ρ для натрийсиликатных стекол были взяты по данным Бюро стандартов США [17].

Результат измерений скорости ультразвука в натрийсиликатных стеклах различного состава при $t_1 = +15^\circ$ и $t_2 = -196^\circ$ приведены в табл. 1.

В области между мета- и дисиликатом скорости звука имеют пологий минимум. Этот результат можно рассматривать как следствие уменьшения трехмерной полимеризации SiO-остова за счет возникновения все большего числа $[SiO_4]$-тетраэдров, не связанных всеми своими вершинами. Появление тетраэдров со свободными вершинами отвечает понижению кремнеземистого модуля или большему проценту окисла Na_2O. Внутри трехмерного кремнеземного каркаса действуют направленные, отчасти ковалентные связи, значительно более упругие, чем связи, существующие в ионной структуре Na_2O. При введении последнего в стекло кремнезем, в соответствии с представлениями В. В. Тарасова, обладая несравненно более сильным сродством к кислороду, отбирает последний у Na_2O. Происходит перестройка кремний-кислородного каркаса силикатных стекол, которая в конечном результате сводится к тому, что по мере добавки Na_2O в пространственно-разветвленной сетке стеклообразователя появляется все большее число разрывов, разветвленность кремний-кислородного каркаса понижается, и при достижении отношения числа атомов кислорода к числу атомов кремния, равного трем, кремний-кислородный остов

Таблица 2

Данные состав — свойство для $Na_2O \cdot P_2O_5$ стекол

w_0, м/сек	w_t, м/сек	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$	Состав стекла		
			по модулю	по весу	
				P_2O_5	Na_2O
3972			$2Na_2O \cdot P_2O_5$	53,36	46,62
3873	3972	16,6	$Na_2O \cdot P_2O_5$	69,71	30,29
3728	3851	15,5	$Na_2O \cdot 2P_2O_5$	82,08	17,92
3741					
3537	3784	14,9	$Na_2O \cdot 3P_2O_5$	87,29	12,71
3595	3727	14,1	$Na_2O \cdot 5P_2O_5$	91,97	8,03
3767	3893	13,9	$Na_2O \cdot 8P_2O_5$	94,98	5,02
4690	4850	13,6	P_2O_5	100%	

совершенно утрачивает свой разветвленный характер, превращаясь в беспорядочно изогнутый в пространстве цепочечный анион $[SiO_3]^{2-}$. В соответствии с вышеуказанной перестройкой разветвленного кремний-кислородного каркаса, натрий-силикатное стекло постепенно теряет свою упругость, что сказывается на увеличении сжимаемости, т. е. на уменьшении скорости ультразвука.

В дальнейшем возрастание скорости ультразвука, по-видимому, является следствием возникновения более плотной упаковки анионов кислорода, хотя с достоверностью этого пока утверждать нельзя, так как образцы стекла с содержанием Na_2O более чем 50% получить очень трудно, а измеренные нами два образца имели большую примесь Al_2O_3 (табл. 1).

Приведенные результаты обнаруживают также важные особенности температурного хода скорости ультразвука. Как легко показать из уравнения (3), температурный коэффициент скорости ультразвука равен сумм

емпературных коэффициентов линейного расширения и собственной астоты образца

$$\frac{1}{w}\frac{dw}{dT} = \frac{1}{l}\frac{dl}{dT} + \frac{1}{f}\frac{df}{dT}. \qquad (7)$$

)днако два последних фактора всегда имеют разные знаки. Это означает, іто в силикатных стеклах и только в силикатных, всегда можно подобрать акой состав технически ценного стекла, для которого оба члена правой асти уравнения (7) скомпенсируют друг друга, и температурный коэф-)ициент скорости ультразвука окажется равным нулю, т. е. скорость льтразвука в стеклах такого состава не будет зависеть от температуры.)кспериментально для натрий-силикатных стекол это подтвердилось для остава 8% Na_2O, 92% SiO_2, десь кривые скорости звука при ормальной температуре и при емпературе жидкого азота пересекаются. Причина такого поведения силикатных стекол лежит том, что плавленый кварц, входящий в состав этих стекол, обладает аномалией изменения лотности, а следовательно, и скорости звука в зависимости от изменения температуры. При охлаждении скорость звука в плавленом кварце убывает, а при агревании, по крайней мере, о 800°С возрастает.

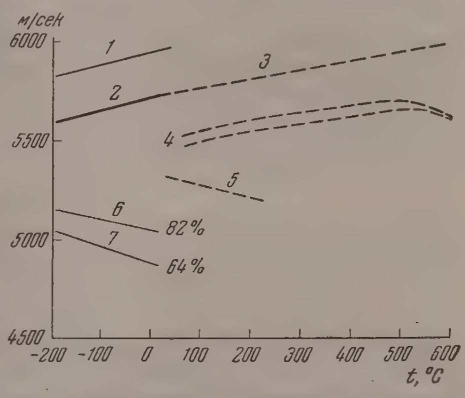


Рис. 2. Температурная зависимость скорости ультразвука в стеклах. *1* — для кварца плавленого (по данным [27]; *2* — для кварца плавленого (по нашим данным); *3* — для кварца плавленого (по данным [19]); *4* — для пирекса (по данным [19]; (*5* — для твердого алюмоборосиликатного стекла (по данным [19]); *6* — для стекла состава $18Na_2O \cdot 82SiO_2$ и *7* — для стекла состава $36Na_2O \cdot 64SiO_2$, построены по нашим данным

Мы сравнили наши результаы по определению температурой зависимости скорости ульразвука с данными других авоов, пользовавшихся другими етодами [19—24]. На рис. 2 зиведена кривая *3*, показываюая изменение скорости звука плавленом кварце от 15 до 00°С (данные Айда [19]). ривая *2* для низких температур, полученная по нашим измерениям, орошо совпадает с результатами измерений Айда в общей точке 15°С,) проходит ниже кривой *1* на 3,5%, полученной Макскимином [20] области низких температур. Последний измерял скорость ультразвука мпульсным методом на частоте около 10 *мггц*. Кривые *1* и *2* идут параллельно, и температурный коэффициент скорости ультразвука для области до—196°С по нашим данным и данным Макскимина равен $103{,}5 \cdot 10^{-6} сек^{-1}$, ривая *4* — для пирекса. Обычные силикатные стекла обладают отрицальным температурным коэффициентом скорости ультразвука, что видно кривой *5*, проведенной по данным Айда для твердого алюмоборосилитного стекла, и из кривых *6* и *7*, полученных нами для три- и дисилита соответственно.

Влияние добавки Na_2O на другой вид стеклообразователя для $a_2O \cdot P_2O_5$ стекол виден из табл. 2. Незначительная добавка (до 5%) риводит к резкому увеличению сжимаемости или уменьшению скорости льтразвука $Na_2O \cdot P_2O_5$ стекла, а затем, при достижении некоторого инимума скорости ультразвука, последняя вновь постепенно увеличиается по мере добавки Na_2O.

В заключение приношу благодарность доценту М. А. Матвееву и нженерам А. А. Найда и И. Д. Тыкачинскому за изготовление образцов екла.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалось влияние добавки Na_2O на структуру натрийсиликатных стекол ультразвуковым методом. Установлено, что пространственно разветвленный каркас стеклообразователя по мере увеличения содержания модификатора постепенно утрачивает свой разветвленный характер и переходит в беспорядочно изогнутый цепочечный анион. Этот факт сказывается на увеличении сжимаемости.

Уменьшение скорости ультразвука при уменьшении кремнеземистого модуля в натрийсиликатных стеклах убедительно показывает, что сжимаемость стекла растет при увеличении числа $[SiO_4]$-тетраэдров, не связанных друг с другом всеми четырьмя вершинами через атомы кислорода.

2. Найдено, что всегда возможно подобрать такой состав технически ценного силикатного стекла, скорость ультразвука в котором не будет зависеть от температуры. Показано, что таким свойством обладает, например, натрийсиликатное стекло состава $8Na_2O \cdot 92SiO_2$.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
21.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Zachariasen, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 3481, 1932.
2. А. А. Аппен, Усп. химии, 8, 1473, 1939.
3. В. В. Тарасов, ДАН, 84, 321, 1952.
4. В. В. Тарасов, Я. С. Савицкая, ДАН, 88, 1019, 1953.
5. В. В. Тарасов, Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 10, 319, 1954
6. В. В. Тарасов, Стекло и керамика, № 2, 6, 1954.
7. В. В. Тарасов, ДАН, 46, 22, 1945; 56, 577, 1947.
8. В. В. Тарасов, Журн. физ. химии, 24, 111, 1950.
9. А. В. Гладков, Труды МХТИ, 21, 34, 1956.
10. А. В. Степанов, М. Эйдус, ЖЭТФ, 29, 669, 1955.
11. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Акуст. журн., 1, 343, 1955.
12. M. J. Stefan, Sitzungsber. d. Akad., Wien. 57 (2), 697, 1868.
13. М. Корнфельд, ЖЭТФ, 13, 13, 116, 1943.
14. L. Balamuth, Phys. Rev., 45, 715, 1934.
15. F. C. Rose, Phys. Rev., 49, 50, 1936.
16. R. B. Sosmann, The Properties of Silica, New York, 1927.
17. F. W. Glaze; J. C. Young; A. N. Finn, Bur. Stand. Journ. Res., 9, 799, 1932.
18. А. А. Аппен, Журн. прикл. химии, 24, 1001, 1951; Усп. химии. 21, 469, 1952.
19. J. M. Ide, Journ. Geology, 45, 689, 1937.
20. H. J. McSkimin, Journ. Appl. Phys., 24, 988, 1953.
21. S. Spinner, Journ. Amer. Ceram. Soc., 229, 1954.
22. A. Ditzel, E. Deeg Glastechn. Ber., № 4, 105, 1954.
23. Gillod, Verres et refract., 2, 26, 1948.
24. J. W. Marx, J. M. Siversten, Journ. Appl. Phys., 24, 81, 1953.

THE EFFECT OF THE SILICA MODULE ON SUPERSONIC VELOCITY IN GLASSES OF THE SYSTEM $NA_2O — SIO_2$

A. V. Gladkov

(*Moscow*)

Summary

In order to determine the effect of Na_2O additions on the structure of sodium silicate glasses the process of the «weakening» of the silica framework was investigated by a supersonic method. As the modifier content increases, the three-dimensional framework of the vitrifier gradually loses its branched character and is transformed into an irregularly twisted chain anion. This causes an increase in compressibility.

The decrease in the supersonic velocity with decrease in the silica module in sodium silicate glasses is convincing proof that the compressibility of the glass increases on increasing the number of SiO_4 tetrahedra not connected at all four apexes by oxygen atoms.

It was found that for any silicate glass it is always possible to select a composition so that the supersonic velocity in it will be independent of the temperature. This is true, for example, for sodium silicate glass of the composition $8Na_2O \cdot 92SiO_2$.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ Э. Д. С.

II. СИСТЕМА КАДМИЙ — МЕДЬ

А. В. Никольская, П. П. Отопков и Я. И. Герасимов

В настоящей статье использован метод э. д. с. для изучения термодинамических свойств расплавов кадмий — медь. В опубликованной ранее работе [1] нами была исследована методом э. д. с. система кадмий — висмут в жидком состоянии. Подмеченный в исследовании несколько необычный ход зависимости коэффициента активности от состава мы были склонны объяснить наличием специфических взаимодействий, которые проявляются в узких пределах концентраций.

Диаграмма состояния системы кадмий — медь характеризуется наличием в твердом состоянии ряда интерметаллических соединений и твердых растворов [2], что, вероятно, должно найти отражение и в энергетических свойствах расплавов этой системы.

Борнеманн [3] на основании изотерм электропроводности расплавов кадмий — медь при 600, 650 и 700° С пришел к заключению, что при этих температурах в расплаве присутствуют молекулы Cd_3Cu_2, которые сильно диссоциируют при повышении температуры. Кривая температурного коэффициента электрического сопротивления имеет максимум при составе, соответствующем приблизительно Cd_3Cu_2 (35—40 ат. % меди).

Шрейнер и Сельджезетер [4] изучали э. д. с. цепей—Cd|0,5 *n* $CdSO_4$|Cd_x Cu_{x-1} при 0 и 25°С. Они обнаружили максимум на кривой dE/dT — состав в области 65—60 ат. % кадмия.

Изучались так же парциальные давления паров этой системы [5,6]. Метод э. д. с. при температурах 605—658° С был использован Риккобони с сотрудниками [7], однако авторы исследовали всего лишь три сплава, которые не охватывают области концентрации вблизи $N_{Cd} = 0,6$, представляющей наибольший интерес. В нашем исследовании главное внимание было сосредоточено на этой области *.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика исследования описана в статье [1].

Ячейкой служил кварцевый цилиндр с плоским дном высотой 300 *мм* и диаметром 65 *мм*. На дне цилиндра устанавливались четыре фарфоровых тигля, в которых помещались жидкие металлические электроды; между тиглями находилась термопара.

Токоотводами служила молибденовая проволока диаметром 1 *мм*. Концы проволок для лучшего контакта были согнуты в кольцо. Для измерения э. д. с. служил потенциометр ППТВ-1, в качестве нуль-прибора использовался зеркальный гальванометр с чувствительностью $5 \cdot 10^{-9}$A. Воспроизводимость результатов при прямом и обратном ходе по температуре лежала в пределах ±0,1 mV .Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, которая использовалась в соединении с потенциометром ПП-71. Точность измерения температуры 0,5°С. Температура в печи поддерживалась на заданном уровне при помощи лампового терморегулятора. Измерялись эд. с. цепей — Cd|$CdCl_2$| $Cd_x Cd_{1-x}$⁺. Кадмий испытывался спектрально на примеси Cu, Fe, Pb, Mg, Bi и Ag. В нем были обнаружены только следы магния. Медь была электролитическая. Для очистки от окислов жидкий кадмий натягивался в трубки из тугоплавкого стекла диаметром 2,0—2,5 *мм*. Изготовление электродов-сплавов проводилось предварительно из навесок кадмия и меди в пробирках из тугоплавкого стекла. Пробирки с навесками помещались в кварцевый сосуд, который затем откачивался, заполнялся водородом и после этого переносился в печь, нагретую до 500—570° С. Во избежание потерь кадмия

* В настоящее время мы познакомились со второй работой Риккобини с сотрудниками [8], результаты которой полнее, чем первой [7], они хорошо совпадают, с данными нашей работы.

время сплавления ограничивалось 3—4 мин. Потеря кадмия определялась последующим взвешиванием готового сплава. Величина потерь колебалась от 0,001 до 0,01 *г* на 5 *г* сплава, это соответствует уменьшению молярной доли кадмия в сплаве на 0,0005.

Для контроля за изменением состава во время опыта для нескольких сплавов был проведен химический анализ после опыта. Медь определялась электролизом, кадмий — в виде $CdSO_4$ из той же навески путем упаривания электролитной жидкости после выделения меди. Анализы показали, что состав сплава изменяется всего лишь на несколько сотых атомного процента. В качестве электролита в опытах по определению э. д. с служил расплав KCl — LiCl эвтектического состава, с добавкой хлористого кадмия в количестве 5% по весу (см. [1]). Измерения проводились в интервале 575—650° С через 25°; исследованием охвачена область концентраций 0,96—0,46, молярных долей кадмия.

Экспериментальный материал приведен в табл. 1.

В таблице сведены средние значения э. д. с. из опытных величин, полученных при прямом и обратном ходе по температуре. Для некоторых концентраций опыты повторялись, число повторных опытов отмечено в столбце для примечаний. (Для каждого опыта сплавы готовились вновь.)

Таблица 1

Состав электродов, N_{Cd}	э. д. с., mV				Примечание	Состав электродов, N_{Cd}	э. д. с., mV				Примечание
	575°	600°	625°	650°			575°	600°	625°	625°	
0,948	1,8	1,9	2,3	2,4		0,615	—	14,2	14,6	—	
0,915	2,8	2,9	3,2	3,4		0,600	15,1	15,45	15,75	15,95	[4]
0,836	5,5	5,7	5,8	6,1	[2]	0,592	15,55	15,9	16,1	16,3	[2]
0,770	7,5	7,75	—	—		0,591	15,7	15,85	16,05	—	
0,752	8,0	8,2	8,4	8,7		0,578	16,6	16,8	17,0	—	
0,720	—	9,5	9,6	9,8		0,563	—	17,85	—	—	
0,650	12,25	12,45	12,65	—	[2]	0,550	18,75	18,85	19,0	—	
0,628	13,7	13,9	14,3	14,5		0,512	22,2	22,3	22,5	22,7	
0,625	14,1	14,25	14,4	—		0,500	23,2	23,35	—	—	
0,624	13,9	14,15	14,35	—		0,460	27,15	27,3	27,4	27,5	[2]
0,617	13,95	14,3	14,55	14,7							

Таблица 2

Значение логарифма коэффициента активности кадмия в системе кадмий — медь

Состав электродов, N_{Cd}	Температура, °С				Состав электродов, N_{Cd}	Температура, °С			
	575	600	625	650		575	600	625	650
1,0	0	0	0	0	0,617	0,044	0,045	0,047	0,049
0,948	0,002	0,001	—0,003	—0,003	0,615	—	0,047	0,047	—
0,915	0,006	0,005	0,003	0,001	0,600	0,041	0,043	0,045	0,048
0,836	0,011	0,012	0,013	0,011	0,592	0,043	0,044	0,047	0,049
0,770	0,025	0,024	—	—	0,591	0,042	0,045	0,048	—
0,752	0,029	0,029	0,029	0,029	0,578	0,041	0,044	0,047	—
0,720	—	0,033	0,035	0,036	0,563	—	0,043	—	—
0,650	0,042	0,044	0,046	—	0,550	0,037	0,042	0,046	—
0,628	0,039	0,041	0,042	0,043	0,512	0,027	0,033	0,038	0,042
0,625	0,036	0,039	0,043	—	0,500	0,025	0,032	—	—
0,624	0,039	0,041	0,043	—	0,460	0,015	0,022	0,030	0,037

Результаты измерения использованы для вычисления парциальных величин кадмия. Вычислений для меди не проводилось, так как измерения были выполнены для сплава только до 55 ат. % меди; сплавы, более богатые медью, приходятся на гетерогенную область: расплав — твердый раствор кадмия в меди; попытки перенести нашу методику на измерения в этой области не дали удовлетворительных результатов.

Для вычисления коэффициентов активности кадмия использовано сле-

дующее термодинамическое соотношение:

$$nFE = -RT \ln a_{Cd},$$

ткуда

$$\lg a_{Cd} = -\frac{2 \cdot 23060}{4{,}575\,T} E.$$

За стандартное состояние принималось состояние жидкого кадмия при ой же температуре.

Значения $\lg \gamma_{Cd}$, найденные из равенства $\lg \gamma_{Cd} = \lg a_{Cd} - \lg N_{Cd}$ (N_{Cd} — олярная доля кадмия), приведены в табл. 2.

Зависимость логарифма коэффициента активности от состава при 575, 00, 625° C приводится на рис. 1. Там же для сравнения нанесены зна-

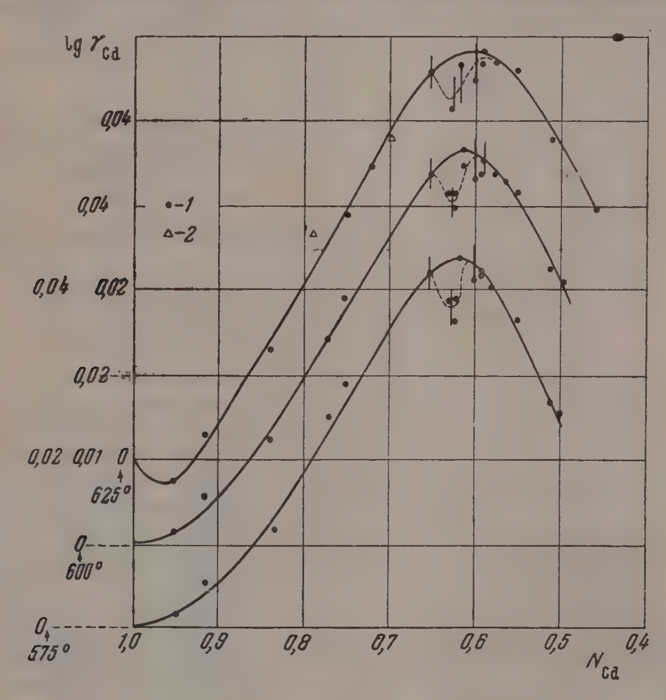


Рис. 1. Зависимость коэффициента активности кадмия от состава расплава Cd — Cu. 1. Наши данные. 2. Данные Риккобони [7]

ния $\lg \gamma_{Cd}$, полученные в [7] для составов N_{Cd} — 0,7510 и 0,6934 при 7°.

Максимальная погрешность в определении $\lg \gamma_{Cd}$ может составить 0,002; эта величина складывается из неточностей в определении э. д. с. 0,1 mV) и состава сплава ($\pm 0{,}001\ N_{Cd}$). Однако из рис. 1 видно, что клонение экспериментальных точек от хода изотерм практически не стигает значения максимальной погрешности, и мы принимаем за еднюю погрешность в определении логарифма коэффициента активности ловину ее максимального значения, т. е. $\pm 0{,}001$. В масштабе рис. 1 личина 0,001 отмечена на изотермах вертикальными штрихами.

Парциальная теплота растворения кадмия $\bar{L}_{Cd}$ определяется из соотношения:

$$\frac{d \ln \gamma_{Cd}}{d\, 1/T} = \frac{\bar{L}_{Cd}}{R}.$$

В нашем случае зависимость $\lg \gamma_{Cd} - \frac{1}{T}$ в изученном температурном интервале может быть принята линейной, это позволило нам произвести определение парциальных теплот смешения кадмия графическим путем из наклона прямых $\lg \gamma_{Cd} - \frac{1}{T}$. Парциальные избыточные энтропии растворения кадмия найдены, исходя из соотношения

$$\Delta \bar{S}^{изб}_{Cd} = \frac{\bar{L}_{Cd}}{T} - R \ln \gamma_{Cd}.$$

Значения $\bar{L}_{Cd}$ и избыточной энтропии смешения при 600° приведены в табл. 3 и на рис. 2, 3

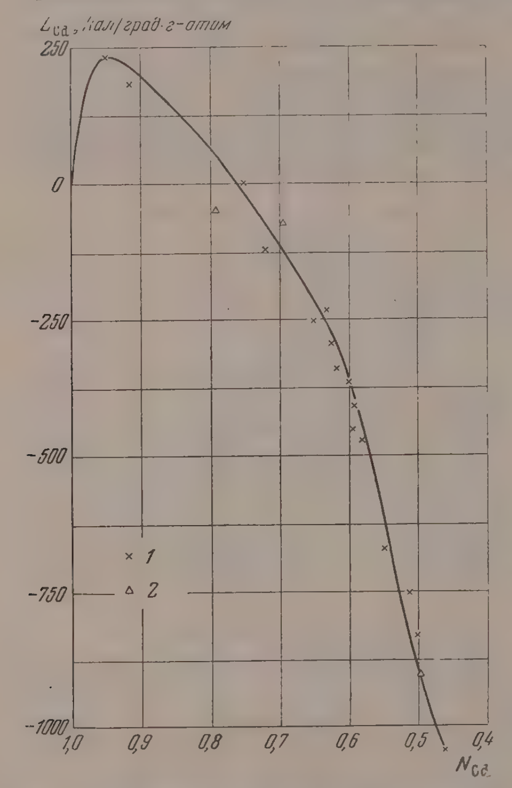


Рис. 2. Зависимость парциальной теплоты смешения кадмия от состава расплава Cd — Cu. 1. Наши данные. 2. Данные Риккобони [7]

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛАТАТОВ

Основной экспериментальный факт, который характеризует систему, — это значительное положительное отклонение ее от идеальных законов, увеличивающееся с ростом температуры; это наблюдение находится в качественном согласии с другими исследованиями [5], [6], [8]. В области сравнительно пологого максимума изотерм $\lg \gamma_{Cd} - N_{Cd}$ намечается, несмотря на некоторый разброс точек, наличие неглубокого минимума вблизи состава Cd_3Cu_2 (пунктирная линия на рис. 1).

В пользу существования минимума говорят результаты повторных опытов (табл. 1). Существование минимума может быть поставлено в связь с наличием ближнего порядка в жидких расплавах в окрестности концентраций, соответствующих интерметаллическому соединению.

Значение избыточной энтропии отрицательно и в областях, богатых медью, велико по абсолютному значению. Последнее указывает также на тенденцию атомов компонентов дать более упорядоченное распределение в расплаве, чем это соответствует идеальному раствору.

ВЫВОДЫ

1. Измерены э. д. с. концентрационных цепей $Cd|CdCl_2|(Cd_xCu_{1-x})$ для расплавов меди с кадмием в области 0,948—0,460 молярных долей кадмия. Всего изучено 20 сплавов различного состава в интервале 575—650° С через 25°.

Таблица 3

Значения избыточной энтропии и парциальной теплоты растворения кадмия

Состав электродов, N_{Cd}	L_{Cd} кал/г-атом	$\Delta S_{Cd}^{изб}$ 873°K кал/град. г-атом	Состав электродов, N_{Cd}	L_{Cd} кал/г-атом	$\Delta S_{Cd}^{изб}$ 873° C кал/град. г-атом
1,000	0	0	0,617	—340	—0,59
0,948	230	0,26	0,600	—357	—0,61
0,915	180	0,18	0,592	—406	—0,66
0,836	0	—0,05	0,591	—450	—0,72
0,769	0	—0,11	0,578	—470	—0,75
0,752	0	—0,13	0,563		—
0,720	—122	—0,27	0,550	—665	—0,95
0,650	—250	—0,48	0,512	—750	—1,01
0,628	—230	—0,45	0,500	—830	—1,09
0,624	—290	—0,52	0,460	—1040	—1,29

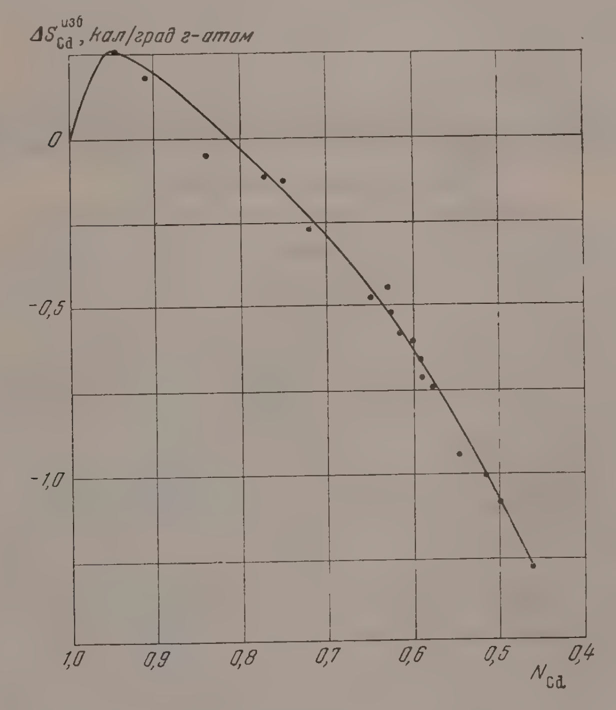


Рис. 3. Зависимость парциальной избыточной энтропии смешения кадмия от состава расплава Cd — Cu

2. Вычислены для изученных сплавов значения логарифма коэффициента ктивности при 575, 600, 625 и 650° и избыточная энтропия растворения адмия при 600°C. Парциальная теплота растворения кадмия вычислялась предположении независимости ее от температуры в изученном темпераурном интервале.

3. Система показала положительное отклонение от идеальных законов, величивающихся с ростом температуры.

4. L_{Cd} — парциальные теплоты растворения кадмия — отрицательны невелики по абсолютному значению; величины избыточной энтропии

отрицательны, по абсолютному значению достаточно высоки и увеличиваются при увеличении концентрации меди в расплаве.

5. В окрестности 60 ат. % кадмия на изотермах $\lg\gamma_{Cd} - N_{Cd}$, по-видимому, достаточно ясно подтверждается наличие неглубокого минимума.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 20.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Никольская, Я. И. Герасимов, Журн. физ. химии, 28, 713, 1954.
2. М. Хансен, Структура бинарных сплавов, НТИ Черной и цветной металлургии, М.— Л., 1941.
3. K. Bornemann, u. K. Wagenmann, Ferrum, 11, 283, 330, 1913—1914.
4. E. Schreiner, K. Seljesater, Zs. anorg. allg. Chem., 137, 393, 1924.
5. A. Schneider, N. Schmid, Zs. Elektrochem. 48, 627 1942.
6. K. Ellinek, G. Rosner, Zs. phys. Chem., A152 67, 1931.
7. L. Riccoboni, V. Genta, M. Fiorani, Ricerca Scient., 23, 408, 1953.
8. Z. Riccoboni, V. Genta, M. Fiorani e V. Valenti, Gazzetta chimica italiana, 84, 982, 1954.

INVESTIGATION OF THE THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF BINARY METALLIC SYSTEMS BY THE ELECTROMOTIVE FORCE METHOD

II. THE SYSTEMS CADMIUM-COPPER

A. V. Nikol'skaya, P. P. Otopkov* and *Ya. I. Gerasimov

(*Moscow*)

Summary

In the present investigation a study has been made of the e. m. f. of the concentration cells $Cd|CdCl_2|(Cd_xCu_{1-x})^+$ for copper-cadmium melts over the range 0.948—0.460 mole fractions of cadmium at 25° temperature intervals from 575—650° C.

From the values for the e. m. f. calculations were made of the logarithms of the activity coefficients of cadmium at the temperatures 575°, 600°, 625° and 650° C.

The partial heats of solution of cadmium were calculated from the relation $\lg\gamma = f(T)$. The heats of mixing are constant in the temperature range studied.

The partial excess entropies of solution of cadmium at 600° C have been calculated.

The system showed a positive deviation from the ideal laws, increasing with increase in temperature.

The partial heats of cadmium are negative and of small absolute values; the excess entropies are negative but possess sufficiently high absolute values.

A shallow minimum can be discerned on the $\lg\gamma - N_{Cd}$ isotherms in the neighborhood of 60 at.% cadmium.

РАСТВОРИМОСТЬ ТОРИЯ В ЖИДОМ ЦИНКЕ

М. В. Смирнов, Н. Г. Илющенко, С. П. Детков
и Л. Е. Ивановский

Согласно данным Гебхардта [1] титан и цирконий растворяются в жидком цинке, образуя с ним эвтектические сплавы. В системе титан — цинк эвтектика плавится при 418° С и содержит 0,15% Ti, а в системе цирконий—цинк при 416° С и содержит 0,1% Zr. Растворимость этих металлов в жидком цинке растет с температурой: у титана она достигает 5% при 1000°С, а у циркония 3% при 1200°С. В литературе отсутствуют сведения относительно системы торий—цинк. Лишь в работе Новотного [2], касающейся рентгеноструктурных исследований некоторых металлических соединений, сообщается, что в системе торий — цинк, содержащей не более 42% Th, имеются два металлических соединения: $ThZn_9$ и $ThZn_5$, и что при низких температурах цинк не образует с торием твердых растворов. Нами были проведены исследования растворимости тория в жидком цинке, результаты которых излагаются в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пирометрические и электронофотографические исследования цинк-ториевых сплавов, содержащих менее 30 вес. % Th. Были исследованы сплавы, содержащие до 25 вес. % Th. Они приготовлялись непосредственным сплавлением стружки металлического тория с жидким цинком под защитным слоем расплавленной соли. Вязкость сплавов возрастала с увеличением содержания тория. Так, при 800° С сплав с 25 вес. % Th представлял рыхлую кристаллическую массу без видимых следов жидкой фазы. Разбавленные расплавы были жидкотекучи. В них наблюдалось резкое расслаивание по составу, причем торий концентрировался в нижнем слое. Он входил в состав твердой фазы, которая была взвешена в более легкой жидкой фазе. Застывшие сплавы представляли собой двухфазные системы.

Измерения на пирометре Курнакова проводили с электрической печью сопротивления, позволявшей нагревать сплавы до 900° С. Для увеличения тепловой инерции был взят массивный блок из жароупорной стали, в котором были высверлены два углубления для тигельков с исследуемым сплавов и с чистым свинцом. Размеры углублений точно соответствовали размерам вставляемых в них тигельков. Сверху блок закрывался массивной крышкой из той же стали, в которой были два отверстия для термопар. Навески исследуемых сплавов брали так, чтобы они содержали одно и то же количество цинка (10 г). В каждом опыте соответственно меняли навески свинца, чтобы сохранить постоянным произведение теплоемкости на массу содержимого обоих тиглей. Во всех опытах снимали кривые нагрева, повышая температуру на 10° в минуту.

На рис. 1 в качестве иллюстрации представлена одна из фотозаписей показаний пирометра. Кривые *1* относятся к чистому цинку, а кривые *2* — к сплаву, содержащему 15% Th. Как видно, они совпадают, т. е. сплав дает температурную задержку в той же точке, что и чистый цинк. Аналогичная картина наблюдалась у сплавов, содержащих 1, 5, 10, 18 и 25 вес. % Th.

Для электронографических исследований сплавы готовили путем сплавления спектрально чистого цинка (фирмы Кальбаум) с небольшим количеством тория в узком корундовом тигле. Сплавы длительное время выдерживали при 750° С под защитным слоем расплавленной солевой смеси, а затем очень медленно охлаждали до полного отвердевания. Слитки разрезали по вертикали и готовили шлифы. На них наблюдалась резко выраженная ликвация по удельному весу металлического соедине-

ния тория с цинком (твердой фазы, взвешенной в жидком сплаве). Микрофотографии шлифов нижнего слоя слитков показывали обычную картину цинка с включенными в него кристаллами второй фазы. Микрофотографии шлифов верхнего слоя слитков ничем не отличались от микрофотографий шлифов слитка чистого цинка, полученного в аналогичных усовиях.

С шлифа верхнего слоя сплава была снята коллодиевая реплика, которая была сфотографирована на электронном микроскопе с увеличением в 11 000 раз. Для сопоставления была также снята электронофотография шлифа слитка чистого цинка. Обе электронофотографии показали тождественную структуру.

Таким образом пирометрические и электронофотографические исследования показывают, что затвердевшие цинк-ториевые сплавы, содержащие

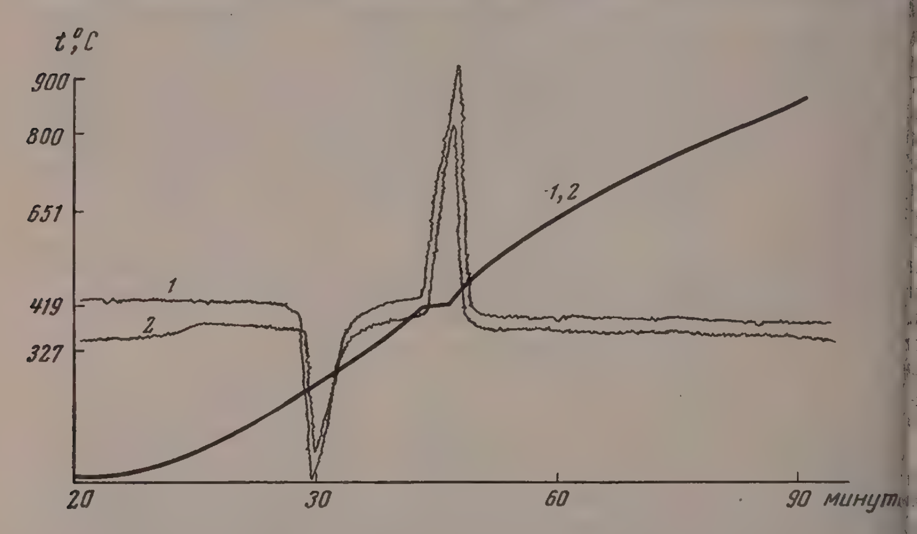


Рис. 1. Кривые нагревания одного из сплавов тория с цинком

до 25 вес.% Th, представляют собой двухфазные системы. Одна из фаз является либо чистым цинком, либо содержит столь незначительные количества тория, которые не сказываются заметным образом ни на его температуре плавления, ни на его структуре. Вторая фаза, по-видимому, состоит из металлического соединения тория с цинком, которому Новотный [2] приписывает формулу $ThZn_9$.

Выделение металлического соединения Th_2Zn_{17} из сплавов, содержащих менее 30 вес.% Th, Цинк-ториевые сплавы, содержащие до 25 вес. Th, растворяются в водных растворах едких щелочей или солей аммония с выделением водорода, подобно чистому цинку. Скорость реакции возрастает с повышением температуры и концентрации раствора. После растворения оставался кристаллический порошок с ярким металлическим блеском, который не растворялся в растворах едких щелочей и солей аммония. Однако при длительном пребывании в растворах порошок загрязнялся гидроокисью тория.

Анодное растворение сплавов протекало значительно быстрее, но порошки получались более загрязненными гидроокисью тория, особенно в растворах едких щелочей при относительно высокой плотности тока.

В таблице приведены результатов анализов порошков, полученных анодным растворением цинк-ториевых сплавов в разных условиях. Как видно, у порошков, которые были выделены из сплавов в растворах хлористого аммония при низких анодных плотностях тока, суммарное содержание металлов в пределах возможных ошибок опыта близко к 100%.

Наиболее чистые порошки были получены при растворении сплавов : горячем насыщенном растворе хлористого аммония (при 80—85°С). Замечено, что по мере накопления цинка в растворе при растворении сплава ıачинает образовываться гидроокись тория, которая загрязняет порошок. Частая смена растворов обеспечивала получение более чистых порошков.

Состав наиболее чистых порошков, промытых концентрированным раствором соды для удаления гидроокиси тория, затем 3—5% азотной кислотой, водой, спиртом и эфиром, отвечал эмпирической формуле Th_2Zn_{17}, а не $ThZn_9$, которую ает Новотный [2]. Насыпной ес порошка соединения равен ,8 *г/см³*. Пикнометрические змерения дают для его удельного веса величину, близкую 7,5. Металлическое соединение h_2Zn_{17} по своим химическим зойствам отличается от составляющих его металлов. Оно не астворяется заметным образом водных растворах едких щеючей и солей аммония в отлиие от цинка. Соединение доольно устойчиво к кислороду оздуха. В отсутствие влаги оно лительное время не теряет меллического блеска, тогда как порошок тория такой же дисперсности ıстро тускнеет на воздухе в результате окисления. Соединение $_2Zn_{17}$ легко растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах и эсколько хуже в разбавленной азотной кислоте.

Содержание Th в сплаве, вес. %	Электролит	D_a, А/см²	Состав порошка		
			Th, %	Z%	Th+Zn, %
15	30% NaOH	1,0	31,3	64,5	95,8
15	30% NaOH	0,2	32,4	63,8	96,2
15	20% NaOH	1,0	31,0	67,8	98,8
8	5% NH_4Cl	1,0	31,0	67,5	98,5
18	20% NH_4Cl	0,02	29,0	71,6	100,6
8	20% NH_4Cl	0,02	29,2	70,0	99,2
5	20% NH_4Cl	0,02	29,0	71,6	100,6
3	10% NH_4Cl	0,02	23,3	70,0	99,3

Определение растворимости тория в жидком цинке ри 419—825°С. Во всех опытах по определению растворимости брали цинк, который двергали предварительной очистке путем возгонки под разрежением порядка 10^{-3} *мм* . ст. Сплавляя его с торием, получали лигатуры с 5 и 12 вес. % Th, которые затем развляли жидким цинком до требуемой концентрации. Чтобы обеспечить установление вновесия между жидкой и твердой фазами, сплавы длительное время выдерживали и 850° С под слоем расплавленной соли.

На шлифах поперечного разреза слитка, полученного при медленном охлаждении лава (температура понижалась на 8° в час), наблюдалась резко выраженная ликвация удельному весу: нижний слой состоял из кристаллов двух фаз (Th_2Zn_{17} и Zn), а рхний ничем не отличался от чистого цинка. Когда охлаждение производили очень стро, на микрофотографиях шлифов верхнего слоя слитков сплавов появлялись меле кристаллы второй фазы (Th_2Zn_{17}), которые были гораздо меньше кристаллов этой зы, скопившихся в нижнем слое за время пребывания сплава в жидком состоянии. свидно, они выделились из жидкой фазы при охлаждении и не успели осесть, так как лав быстро затвердел. Если такие слитки вновь расплавлялись, и сплавы некоторое емя выдерживались в жидком состоянии, а затем медленно охлаждались, то в верхм слое получаемых при этом слитков вторая фаза отсутствовала. В нижнем слое бытолько крупные кристаллы этой фазы. Следовательно, при медленном охлаждении $_2Zn_{17}$ выделяется из жидкой фазы за счет роста уже имевшихся кристаллов.

Количественно растворимость тория в жидком цинке определяли по методу осаждея. Этот метод использовался рядом авторов, в частности Нельсоном и Сагером [3], я установления растворимости марганца в магний-алюминий-оловянных сплавах.

Опыты проводили в длинных кварцевых пробирках диаметром 25 *мм*. Содержание рия в сплавах менялось от 4,5 до 6 вес. %. Сплав под защитным слоем жидкой соли ительное время выдерживали при 850° С. Затем его охлаждали до заданной темперары и опять выдерживали длительное время, энергично перемешивая вольфрамовой палкой. Перемешивание прекращали и через определенные промежутки времени верхнего слоя сплава корундовым тигельком отбирали пробы, которые анализироли на содержание тория. Особое внимание уделяли равномерному нагреву сплава по соте пробирки, чтобы свести к минимуму конвекционные потоки. Для этого пробирку мещали в расплавленную солевую ванну, которая находилась в стакане, окруженном эем смеси медной стружки с окисью меди. Термостат помещался в электрической и сопротивления с автоматическим регулированием температуры. Температуру лава измеряли погруженной в него хромель-алюмелевой термопарой.

На рис. 2 и 3 приведены результаты двух опытов при 460 и 775° С. Они показывают, как менялось содержание тория в верхнем слое сплава после прекращения его перемешивания. Видно, что кристаллы Th_2Zn_{17}

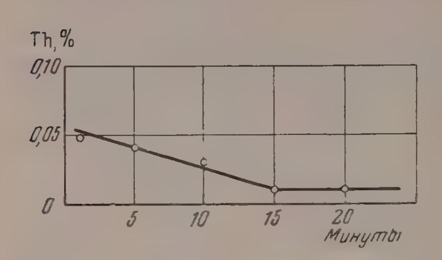


Рис. 2. Изменение содержания тория в пробах сплава со временем при 460° С

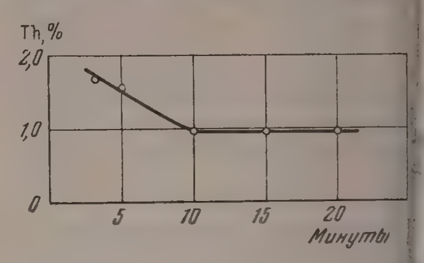


Рис. 3. Изменение содержания тория в пробах сплава со временем при 775° С

полностью оседают на дно пробирки за 10—15 мин. Поэтому в остальных опытах пробы для анализа отбирали спустя 20 мин. после прекращения перемешивания сплава. Такой выдержки было вполне достаточно для того, чтобы в верхнем слое оставался только растворенный в жидком цинке торий.

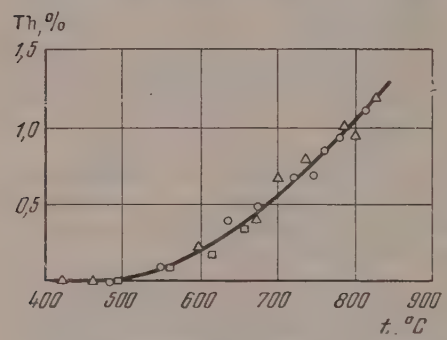


Рис. 4. Растворимость тория в жидком цинке

Результаты опытов, проведенных с тремя сплавами, которые содержали 4,5; 5,0 и 6,0 вес. % Th, представлены на рис. 4. Экспериментальные данные вполне удовлетворительно описываются эмпирическим уравнением:

$$\lg N_{Th} = 103{,}3300 - \frac{16\,000}{T} - 30 \lg T,$$

где N_{Th} — мольная доля тория в жидкой фазе двухфазного сплава (Zn (ж) + Th_2Zn_{17} (т), а T — абсолютная температура.

При температуре затвердевания (415,4° С) растворимость тория в жидком цинке незначительна: $3{,}55 \cdot 10^{-3}$ вес. % ($N_{Th} = 1{,}00 \cdot 10^{-5}$). В точке его кипения (907° С) она возрастает до 1,44% ($N_{Th} = 4{,}11 \cdot 10^{-3}$).

ТЕРМОДИНАМИКА ДВУХФАЗНЫХ СПЛАВОВ ТОРИЯ С ЦИНКОМ

Th_2Zn_{17} (т) + Zn (ж)

Ранее нами были измерены э. д. с. двух ячеек при разных температурах. Первая ячейка включала электрод из двухфазного сплава тория с цинком и хлорный электрод в расплавленном хлориде тория

$$Th_2Zn_{17}\,(т) + Zn\,(ж) \mid ThCl_4\ (расплав) \mid Cl_2,\ C.$$

Температурная зависимость э. д. с. этой ячейки выражается эмпирическим уравнением:

$$\mathcal{E}_1 = (2{,}5267 - 5{,}002 \cdot 10^{-4}\, T) \pm 0{,}0026\ \mathrm{V}.$$

Вторая ячейка состояла из ториевого и хлорного электродов в расплавленном хлориде тория

$$Th \mid ThCl_4\,(расплав) \mid Cl_2,\ C.$$

Температурная зависимость э. д. с. этой ячейки отвечает эмпирическому уравнению:

$$\mathscr{E}_2 = (2{,}772 - 5{,}61\cdot 10^{-4}\,T) \pm 0{,}0014\ \mathrm{V}.$$

чевидно, разность $\mathscr{E}_1 - \mathscr{E}_2$ дает нам э. д. с. ячейки;

$$\mathrm{Th} \mid \mathrm{ThCl_4}\ (\text{расплав}) \mid \mathrm{Th_2Zn_{17}}\ \text{т}) + \mathrm{Zn}\ (\text{ж}),$$

$$\mathscr{E} = (0{,}245 - 0{,}61\cdot 10^{-4}\,T) \pm 0{,}004\ \mathrm{V}.$$

на является непосредственной мерой изменения изобарного потенциала Z, при образовании металлического соединения Th_2Zn_{17} из элементов:

$$2\,\mathrm{Th}\,(\text{т}) + 17\,\mathrm{Zn}\,(\text{ж}) = \mathrm{Th_2Zn_{17}}\,(\text{т}),$$

$$\Delta Z = (-22600 + 5{,}63\,T) \pm 370\ \textit{кал/г-атом}\ \mathrm{Th}.$$

овольно большая теплота образования ($\Delta H = -22{,}6$ *ккал/г-атом* Th) ворит о прочности этого металлического соединения.

Электрохимический потенциал сплава в расплавленном состоянии опреляется активностью входящего в него тория в соответствии с термонамическим уравнением:

$$E = \mathrm{const} - \frac{RT}{4F}\ln a_{\mathrm{Th}} = \mathrm{const} - \frac{RT}{4F}\ln f_{\mathrm{Th}} N_{\mathrm{Th}},$$

е a_{Th} — активность, f_{Th} — коэффициент активности и N_{Th} — мольная ля тория в жидкой фазе сплава. Если принять металлический торий стандартное состояние, то его активность в сплавах можно найти по авнению:

$$\mathscr{E} = -\frac{RT}{4F}\ln a_{\mathrm{Th}},$$

е $\mathscr{E}$ — электрохимическая разность потенциалов между торием и сплаи данного состава. Ее температурная зависимость была найдена нами ше для бинарных сплавов с насыщенной торием жидкой цинковой зой. Подставляя ее в уравнение для активности, получаем

$$\lg a_{\mathrm{Th}} = 1{,}3 - \frac{5224}{T}.$$

В точке затвердевания цинка (419,4° С) активность тория в сплаве вна $1{,}82\cdot 10^{-6}$; она возрастает до $1{,}35\cdot 10^{-3}$ при температуре кипения 7° С). Такое изменение активности тория в бинарном сплаве Th_2Zn_{17} + Zn (ж) хорошо согласуется с температурной зависимостью растворити тория в жидком цинке, которая была определена нами прямым одом.

Коэффициент активности тория в таких сплавах меняется с темперарой согласно эмпирическому уравнению

$$\lg f_{\mathrm{Th}} = -102{,}0300 + \frac{10776}{T} + 30\lg T.$$

В температурном интервале 419—907° С он возрастает от 0,182 до 8. Величина коэффициента активности указывает на сильное взаимотвие между торием и цинком, которое незначительно меняется с темпатурой.

ВЫВОДЫ

. Исследованы цинк-ториевые сплавы, содержащие до 25 вес.% Th. новлено, что в твердом состоянии они представляют собой двухфазные емы, состоящие из металлического соединения тория с цинком и практически чистого цинка.

2. Выделено в чистом виде металлическое соединение тория с цинком путем растворения в водных растворах солей аммония или едких щелочей избыточного цинка сплавов. Оно представляет собой кристаллический порошок с ярким металлическим блеском. Удельный вес близок к 7,5. Химический анализ показывает, что состав этого соединения ближе всего отвечает эмпирической формуле Th_2Zn_{17}.

3. Определена растворимость тория в жидком цинке при 419—825° С. В точке затвердевания цинка растворимость тория составляет $3{,}55 \cdot 10^{-}$ вес.%. При температуре его кипения 907°С она возрастает до 1,44 вес.%.

4. Найдено изменение изобарного потенциала, ΔZ, при образовании металлического соединения Th_2Zn_{17} из элементов и вычислены активности и коэффициент активности тория в двухфазных сплавах Th_2Zn_{17} (т)+ +Zn(ж).

Академия наук СССР
Уральский филиал
Свердловск

Поступила
3.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Gebhartd, Zs. Metallukunde, 3, 355, 1941.
2. H. Novotny, Metallforsch., 1, 31, 1946.
3. B. J. Nelson, G. F. Sager, Journ. Metals, 1, 405, 1949.

THE SOLUBILITY OF THORIUM IN LIQUID ZINC

M. V. Smirnov, N. G. Ilyushchenko, S. P. Detkov and *L. E. Ivanovskiĭ*

(*Sverdlovsk*)

Summary

Thorium-zinc alloys containing up to 25% Th by weight were investigated. These were shown to consist of two phases: practically pure zinc and the metallic compound Th_2Zn_{17}. The latter was isolated by dissolving the excess zinc of the alloys in aqueous solutions of ammonium salts or in alkalis.

The solubility of thorium in liquid zinc was determined at 419—825° C. It may be expressed by the equation:

$$\lg N_{Th} = 103.3300 - \frac{16000}{T} - 30 \lg T.$$

On the basis of the experimental data the free energy change for the formation of the metallic compound: Th(s) + 8.5 Zn(l) = $ThZn_{8.5}$(s) was found to be:

$$Z = (-22{,}000 + 5.63T) \pm 370 \ cal. / g. at.\ Th.$$

The activity and activity coefficient of thorium in the double phase alloy Th_2Zn_{17}(s) + Zn(l) were computed to be:

$$\lg a_{Th} = 1.3 - \frac{5224}{T}$$

$$\lg f_{Th} = -102{,}0300 + \frac{10776}{T} + 30 \lg T$$

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

IV. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ДИФЕНИЛОВ ПРИ РАСПАДЕ ПЕРЕКИСЕЙ БЕНЗОИЛА И 4-НИТРОБЕНЗОИЛА В БЕНЗОЛЕ И НИТРОБЕНЗОЛЕ*

Р. И. Милютинская, Х. С. Багдасарьян и Е. А. Израилевич

Перекись бензоила и ее производные являются источником получения рильных и бензоатных радикалов в жидкой фазе. Несмотря на многочисенные исследования, механизм распада перекисей указанного класса ароматических растворителях до сих пор не вполне ясен.

В настоящее время можно считать установленным, что первичным актом термичекого распада перекиси бензоила и ее производных является диссоциация молекулы ерекиси на два бензоатных радикала:

$$(R_1C_6H_4COO)_2 \xrightarrow{k_0} 2R_1C_6H_4COO\cdot. \qquad (1)$$

бразование CO_2 происходит путем распада бензоатного радикала

$$R_1C_6H_4COO\cdot \xrightarrow{k_1} R_1C_6H_4\cdot + CO_2. \qquad (2)$$

от вывод следует из того, что присутствие энергичных акцепторов радикалов (стирол, опрен) полностью подавляет образование CO_2 [2,3] и бензойной кислоты [2], причем в их условиях бензоатные группы количественно входят в образующийся полимер [2].

Таким образом в реакционной системе возникают радикалы $R_1C_6H_4COO\cdot$ и $R_1C_6H_4\cdot$ днако какие реакции этих радикалов в ароматических растворителях** приводят к нечным продуктам — бензойной кислоте и дифенилу (или их производным),— нельсчитать окончательно установленным.

Можно предположить, что радикалы $R_1C_6H_4COO\cdot$ и $R_1C_6H_4\cdot$ отрывают водород от лекул ароматического растворителя $R_2C_6H_5$ [4]:

$$R_1C_6H_4COO\cdot + R_2C_6H_5 \rightarrow R_1C_6H_4COOH + R_2C_6H_4\cdot \qquad (3)$$

$$R_1C_6H_4\cdot + R_2C_6H_5 \rightarrow R_1C_6H_5 + R_2C_6H_4\cdot. \qquad (4)$$

единение радикалов $R_1C_6H_4\cdot$ и $R_2C_6H_4\cdot$ (возможно образование трех изоров) приводит к образованию дифенилов строения $R_1C_6H_4 — C_6H_4R_2$. При ком механизме реакции наряду с несимметричными дифенилами следовало же ожидать образование симметричных дифенилов строения $R_1C_6H_4C_6H_4R_1$ и $C_6H_4C_6H_4R_2$. Однако было показано [5,6], что происходит образование почти искчительно (или преимущественно) дифенилов несимметричного строения. Этот факт кно объяснить предположением, что соединяются преимущественно радикалы с разными заместителями. Исследования по кинетике совместной полимеризации покаи, что в некоторых случаях соединение «разноименных» радикалов происходит с аздо большей вероятностью, чем соединение одинаковых радикалов (см., например,). С другой стороны, для объяснения образования несимметричных дифенилов было казано предположение, что последние образуются по механизму «гомолитического ещения» [8]:

$$R_1C_6H_4\cdot + R_2C_6H_5 \rightarrow R_1C_6H_4 — C_6H_4R_2 + H.$$

зднее эта реакция была заменена реакцией образования промежуточного радикала

$$R_1C_6H_4\cdot + R_2C_6H_5 \xrightarrow{k_2} R_1-C_6H_5(H)-C_6H_5(R_2)\cdot \qquad (5)$$

ле отщепления атома водорода каким-либо другим радикалом происходит образоие дифенила — конечного продукта реакции. Если, однако, кроме реакции (5)

* Статью III из этой серии см. [1].

** Мы исключаем из рассмотрения фенолы и амины, в растворе которых распад екисей протекает по другим механизмам.

протекает также реакция (3), приводящая к образованию радикала $R_1C_6H_4$, то следовало бы ожидать образования симметричного дифенила по механизму гомолитического замещения:

$$R_2C_6H_4\cdot + R_2C_6H_5 \longrightarrow R_2\text{—}C_6H_4\text{—}C_6H_5(H)(R_2)\cdot$$

и притом в значителных количествах, так как выход кислоты $R_1C_6H_4$ COOH во многих случаях достигает 50 % от образующихся радикалов $R_1C_6H_4COO\cdot$

Указанная неясность в механизме образования дифенилов не позволяет однозначно делать выводы о влиянии групп R_1 и R_2 на реакционную способность радикалов и валентнонасыщенных молекул, вступающих в реакции в рассматриваемых системах.

Нами было проведено исследование продуктов распада перекиси бензоила в частично дейтерированном бензоле и перекиси 4-нитробензоила в частично дейтерированном нитробензоле. Эти системы характеризуются тем, что радикалы, образующиеся из перекиси, в химическом отношении практически не отличаются от радикалов, образующихся из растворителя путем отщепления атома водорода (или дейтерия) в результате реакций (3) или (4), что позволяет исключить эффект преимущественного взаимодействия разноименных радикалов. С другой стороны, дейтерирование растворителя позволяет установить механизм образования дифенила и нитробензойной кислоты путем изотопного анализа указанных соединений. Исследованы также продукты реакции, образующиеся при распаде перекиси 4-нитробензоила в частично дейтерированном бензоле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перекись бензоила осаждена из раствора в хлороформе добавкой метилового спирта и высушена в высоком вакууме.

Перекись 4-нитробензоила синтезирована из 4-нитробензоилхлорида и перекиси натрия. Продукт перекристаллизован из горячего толуола. Дейтеробензол получен путем обменной реакции между легким бензолом и дейтерированным жидким аммиаком в присутствии амида калия по методу А. И. Шатенштейна и Е. А. Израилевич [10].

Два объема 0,1 N раствора амида калия в жидком аммиаке (с концентрацией дейтерия 10—30 ат. %) смешивали с одним объемом бензола и смесь оставляли на несколько суток при комнатной температуре. Дейтерированный аммиак отгоняли и использовали для проведения обменной реакции с новой порцией бензола. (Заслуживает внимания дальнейшее изучение катализа обменной реакции в бензольно-аммиачных растворах.) Кроме того, дейтеробензол получали путем взаимодействия обычного бензола с дейтеросерной кислотой по Ингольду [11].

Дейтерированный нитробензол получен нитрованием дейтерированного бензола.

Анализ на дейтерий производился путем определения капельным методом содержания дейтерия в воде, полученной после сжигания образца и соответствующей очистки. Сжигание производилось ускоренным методом в токе кислорода. Все эти операции осуществлялись на аппаратуре и по методике, разработанной А. И. Шатенштейном и сотрудниками [12].

Реакция распада перекиси проводилась следующим образом. Раствор перекиси бензоила в бензоле освобождался от растворенного воздуха в цельнопаяной вакуумной аппаратуре, как описано ранее [2]. Затем ампула, содержащая раствор перекиси, отпаивалась от вакуумной аппаратуры и нагревалась в термостате при нужной температуре до полного разложения перекиси. После вскрытия ампулы бензол отгонялся в вакууме, продукты реакции отмывались горячей водой от бензойной кислоты и подвергались перегонке с водяным паром. Перешедший с водяным паром продукт кипятился в течение 4—5 час. со спиртовой щелочью для омыления фенилового эфира бензойной кислоты. После омыления эфира спирт отгонялся, и дифенил экстрагировался эфиром. После испарения эфира дифенил возгонялся в вакууме. Не перешедшая с водяным паром смола сушилась в вакууме и затем анализировалась на содержание дейтерия.

При работе с 4-нитроперекисью бензоила необходимо было принять во внимание следующие обстоятельства: 1) Перекись 4-нитробензоила плохо растворима в бензоле и нитробензоле при комнатной температуре. 2) Так как образующаяся нитробезойная кислота подвергалась анализу на содержание дейтерия, то необходимо было применять очень сухие растворители и работать в условиях, исключающих соприкосновение сухих растворителей с воздухом. 3) Перекись 4-нитробензоила значительно более взрывоопасна, чем перекись бензоила*.

* В нашей практике был случай, когда навеска в ~ 1 г перекиси 4-нитробензоила в стеклянной ампуле взорвалась при легком ударе напильником по стеклянной трубке, припаянной к ампуле.

Применялась следующая методика заполнения ампул: навеска перекиси 4-нитробензоила через воронку с длинным концом высыпалась на дно стеклянной ампулы, которая затем припаивалась к вакуумной аппаратуре. К этой же аппаратуре на шлифе присоединялась ампула, содержащая сухой бензол и проволоку металлического натрия или нитробензол и пятиокись фосфора. Растворитель освобождался от растворенного воздуха с применением вакуума и глубокого охлаждения и затем перегонялся в ампулу с перекисью. Ампула отпаивалась и помещалась в термостат.

После охлаждения ампулы выпавшая нитробензойная кислота тщательно отжималась на стеклянном фильтре и затем освобождалась от остатков растворителя откачкой в высоком вакууме при нагревании на масляной бане до 100—110° С. Выделенная таким образом *п*-нитробензойная кислота имеет т. пл. 234—235° (по литературным данным 236°). Нитробензойная кислота хранилась в вакууме непосредственно до момента ее сжигания с целью анализа на дейтерий.

После отделения нитробензойной кислоты растворитель отгонялся в высоком вакууме. Твердый остаток промывался на стеклянном фильтре горячим раствором NaOH ($\sim$0,03 *N*) для удаления нитробензойной кислоты и затем промывался водой. Для выделения дифенилов полученный продукт или перегонялся с перегретым водяным паром или подвергался возгонке в высоком вакууме. Поверхность, на которой конденсировался сублимат, охлаждалась смесью сухого льда с ацетоном.

Полученные результаты. Распад перекиси бензоила в бензоле. Реакция характеризуется низким выходом дифенила (15—20% от теоретического) и большим смолообразованием. Выходы дифенила и смол заметно не изменяются в области концентраций перекиси 0,004—0,12 *M* и температур 75—100°. Ранее было установлено, что выход бензойной кислоты составляет 16% при концентрации перекиси 0,18 *M* и снижается до нуля при концентрации перекиси 0,0018 *M*, соответственно выход CO_2 увеличивается с 0,72 до 1. Результаты анализа на дейтерий приведены в табл. 1.

Таблица 1

Распад перекиси бензоила в дейтерированном бензоле

Концентрация перекиси, *моль/л*	Температура, °С	% дейтерия в бензоле	% дейтерия в дифениле	% дейтерия в смоле
0,12	75	1,44	0,68	—
0,11	80	1,22	0,56	—
0,10	80	1,22	0,52	—
0,02	80	1,44	0,63	0,68
0,11	100	1,44	0,65	0,71
Среднее содержание дейтерия в % от содержания в бензоле			45	48

Как видно из табл. 1, в области температур 75—100° и при концентрациях перекиси 0,02—0,12 *M* содержание дейтерия в дифениле составляет приблизительно половину (45%) от его содержания в бензоле. Интересно, что смола также содержит 50% дейтерия от содержания в бензоле.

Распад перекиси 4-нитробензоила в дейтеробензоле. При перегонке с перегретым водяным паром твердых продуктов, образовавшихся после разложения перекиси, в приемнике собирается однородный продукт с т. пл. 112°, что указывает на 4-нитродифенил (т. пл. 113°). С целью выделения дифенила проводилась вторичная перегонка с водяным паром при атмосферном давлении. Первые погоны имели т. пл. 108°, что значительно превосходит т. пл. дифенила.

Анализ на нитрогруппу посредством $TiCl_3$ дает 23,0% (для нитродифенила % NO_2 = 23,1). Таким образом при реакции не происходит образования в заметных количествах ни дифенила, ни динитродифенила.

Выход нитродифенила равен $\sim$38%. Оставшаяся после перегонки смола составляет всего 3% от веса перекиси. Ранее проведенные исследования [1] показали, что выходы нитробензойной кислоты и CO_2 составляют 40 и 60% от теоретических (при концентрации перекиси 0,00185 *M*). Результаты анализа на дейтерий продуктов реакции приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, содержание дейтерия в нитробензойной кислоте составляет $\sim$20%, а в 4-нитродифениле 52,5% от содержания в исходном бензоле. Процент дейтерия в смоле значительно ниже, чем в нитродифениле.

Были поставлены специальные опыты по обмену, чтобы убедиться в том, что в условиях наших опытов нитробензойная кислота не обмени-

вается атомами водорода с бензолом. 0,24 *г* нитробензойной кислоты, не содержащей дейтерия, нагревались 27 час. в 25 *мл* бензола, содержащего 5,35% дейтерия, при 100°С. После тщательного удаления бензола в вакууме содержание дейтерия в нитробензойной кислоте оказалось равным 0,02%.

Кроме того, правильность наших данных по содержанию дейтерия в нитробензойной кислоте проверялась следующим образом: навеска нитробензойной кислоты, полученной из опыта (~0,2 *г*), растворялась при нагревании в 20 *мл* этилового спирта, не содержащего дейтерия. После удаления спирта высушенная в вакууме кислота содержит 0,02% дейтерия. Это указывает на отсутствие в исследуемой кислоте заметного количества дейтерированных примесей (смола, дифенилы), поскольку они не способны в данных условиях обменивать связанный с углеродом дейтерий на водород спирта.

Распад перекиси 4-нитробензоила в нитродейтеробензоле. Нитродейтеробензол получен нитрованием дей-

Таблица 2

Распад перекиси 4-нитрбензоила в дейтерированном бензоле при 100°

Концентрация перекиси 4-нитробензоила, *моль/л*	% дейтерия в бензоле	% дейтерия в нитробензойн кислоте	% дейтерия в нитродифениле	% дейтерия в смоле
0,04	17,93	—	9,40	—
0,21	17,93	3,39	9,43	6,23
0,20	17,93	3,63	—	—
Среднее содержание дейтерия в % от содержания в бензоле		19,5	52,5	34,7

Таблица 3

Распад перекиси 4-нитробензоила в дейтерированном нитробензоле

Концентрация перекиси 4-нитробензоила, *моль/л*	*t*, °С	% дейтерия в нитробензоле	% дейтерия в нитробензойной кислоте	% дейтерия в нитродифенилах
0,15	100	5,30	0,98	5,52
0,14	100	5,30	1,04	—
0,12	80	8,02	—	3,98
0,14	80	5,64	1,10	2,66
Среднее содержание дейтерия в % от содержания в нитробензоле			19,3	48,1

теробензола с различным содержанием дейтерия. Ни в одном случае содержание дейтерия в нитродейтеробензоле не отличалось заметным образом от содержания дейтерия в дейтеробензоле. Этот результат подтверждает данные других авторов [13] об отсутствии изотопного эффекта при нитровании бензола. Отсюда следует, что в наших образцах нитродейтеробензола атомы дейтерия беспорядочно распределены относительно нитрогруппы.

Продукты реакции, выделяющиеся при сублимации в высоком вакууме, представляют смесь изомерных динитродифенилов; выход ~50%. По методике, которая была описана ранее [2], мы определили выход нитробензойной кислоты и CO_2 при концентрации перекиси 0,14 *М*. Выходы обоих продуктов близки к 50% от теории. Эти выходы совпадают с теми, которые были получены при распаде перекиси при концентрации 0,00185 *М* [1].

Результаты анализа на дейтерий представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, содержание дейтерия в нитробензойной кислоте составляет 19,3%, а в динитродифенилах — 48% от содержания в нитробензоле.

Отсутствие обмена между нитробензойной кислотой и дейтерированным нитробензолом было установлено следующим опытом. 0,2 *г* нитробензойной кислоты нагревались 36 час. при 100° в 15 *мл* нитробензола, содержащего 5,64% дейтерия. После тщательного удаления нитробензола в высоком вакууме при нагревании при 90° содержание дейтерия в нитробензойной кислоте оказалось равным 0,02%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты, полученные при распаде перекиси бензоила в дейтеробензоле и нитроперекиси бензоила в нитродейтеробензоле, не согласуются предположением, что реакции типа (3) и (4) представляют первую стадию образования дифенилов. Если бы протекала реакция:

$$C_6H_5COO\cdot + C_6H_6(d) \rightarrow C_6H_5COOH + \cdot C_6H_5(d \quad (6)$$

ли

$$\cdot C_6H_5(h) + C_6H_6(d) \rightarrow C_6H_6(h) + \cdot C_6H_5(d), \quad (7)$$

о соединение радикалов $\cdot C_6H_5$ (h) и $\cdot C_6H_5$ (d) между собой приводило к бразованию различных дифенилов:

$$C_6H_5(h) - C_6H_5(d),\ C_6H_5(h) - C_6H_5(h) \text{ и } C_6H_5(d) - C_6H_5(d).$$

ричем следовало бы ожидать уменьшения содержания дейтерия при онижении температуры вследствие уменьшения скоростей реакций (6) (7), приводящих к образованию радикалов $\cdot C_6H_5(d)$. Далее рассматриаемый механизм образования дифенила должен приводить к уменьшению одержания дейтерия в дифениле при увеличении концентрации перекиси, ак как образование «легкого» дифенила является реакцией второго порядка относительно радикала $\cdot C_6H_5(h)$, а образование радикала $\cdot C_6H_5(d)$ соласно реакциям (6) и (7)—реакция первого порядка относительно $\cdot C_6H_5(h)$. ти выводы не подтверждаются опытными данными. Обнаруженная ами независимость содержания дейтерия в дифениле от температуры концентрации перекиси (см. табл. 1) противоречит механизму образоания дифенила путем соединения фенильных радикалов. В равной мере о относится и к образованию динитродифенилов.

Можно также предположить, что реакция (6) протекает очень быстро ри всех исследованных температурах, приводя к образованию радикалов $C_6H_5(d)$, соединение которых даст дифенил $C_6H_5(d)—C_6H_5(d)$, и что одноременно образуется дифенил $C_6H_5(h)—C_6H_5(h)$ по механизму первичной екомбинации («клеточный» эффект). Если бы эти реакции осуществлялись, при распаде перекиси 4-нитробензоила в бензоле происходило образоание значительных количеств динитродифенилов и дифенила. Отсутствие олько-нибудь значительных количеств этих продуктов указывает на , что реакция (6) и клеточная рекомбинация не протекают в условиях аших опытов в заметной степени.

Полученные нами данные лучше всего согласуются с механизмом образования дифенила путем гомолитического замещения, т. е. через реакцию) и последующие реакции отрыва водорода. Например, при распаде ниоперекиси в нитробензоле протекают реакции:

NO₂—⟨H⟩· + ⟨D⟩NO₂ ⟶ NO₂—⟨H⟩—⟨(H)(NO₂)⟩· (8)

NO₂—⟨H⟩COO· + NO₂—⟨H⟩—⟨D(H)(NO₂)⟩· $\xrightarrow{k_3}$ NO₂—⟨H⟩—⟨D⟩—NO₂ + $NO_2C_6H_4COOH$ (9)

или

NO₂—⟨H⟩· + NO₂—⟨ ⟩—⟨D(H)(NO₂)⟩· $\xrightarrow{k_4}$ NO₂—⟨H⟩ + NO₂—⟨H⟩—⟨D⟩—NO₂ (10)

квами H и D обозначены легкие и тяжелые фенильные ядра. При таком ханизме образования дифенила и динитродифенила содержание в них itерия должно составлять 50% от содержания в растворителе. Опытные личины несколько ниже — 45 и 48% (средние значения). Аналогичным разом при образовании 4-динитродифенила теоретическое содержание итерия равно 55,5%, опытная величина — 52,5%. Возможно, что рас-

хождение теоретических и опытных величин связано с тем, что некоторая (небольшая) часть дифенилов образуется по механизму первичной рекомбинации, в результате которой оба фенильных кольца оказываются легкими. Таким образом можно сказать, что фенильные радикалы не отрывают водорода от фенильного кольца [реакция (4)], так как значительно легче происходит реакция присоединения [реакция (5)].

Вопрос об отрыве нитробензоатными радикалами атома водорода от фенильного кольца [реакция (3)] может быть окончательно решен путем исследования изотопного состава образующейся нитробензойной кислоты.

Так как в молекуле нитробензойной кислоты содержится 5 атомов водорода, то процент D дейтерия в нитробензойной кислоте определяется по формуле: $D=D_0/5\alpha$, где D_0 — процент дейтерия в растворителе, α — кинетический изотопный эффект, т. е. $\alpha=k_H/k_D$, как видно из данных табл. 2 и 3, процент дейтерия в нитробензойной кислоте составляет почти точно $^1/_5$ часть от D_0, т. е. $\alpha=1$

Таким образом при распаде нитроперекиси бензоила в бензоле и нитробензоле образование нитробензойной кислоты протекает без изотопного эффекта; следовательно, переход водорода не является стадией, определяющей скорость реакции образования нитробензойной кислоты.

Этот результат согласуется с предположением о протекании реакций (5) и (9). Присоединение радикала $R_1C_6H_4\cdot$ к фенильному кольцу бензола происходит с одинаковой вероятностью у каждого атома углерода, поэтому в радикале $R-C_6H_4-C_6H_6\cdot$ (H) — вероятность того, что у простой связи окажется атом дейтерия, равна доле атомов дейтерия в бензоле. Этот же вывод сохраняется и при реакции с нитробензолом, поскольку в молекуле нитробензола атомы протия и дейтерия расположены беспорядочно относительно нитрогруппы.

Интересно, что содержание дейтерия в смоле, образующейся при распаде перекиси бензоила в бензоле, совпадает с содержанием дейтерия в дифениле (табл. 1). Это указывает на то, что смола не образуется путем «полимеризации» бензола, так как в этом случае она была бы значительно обогащена дейтерием по сравнению с дифенилом. Можно высказать предположение, что образование смолы связано с взаимодействием друг с другом радикалов:

$$C_6H_5-C_6H_6\cdot + C_6H_5-C_6H_6\cdot \xrightarrow{k_5} \text{смола}. \quad (11)$$

Таким образом полученные нами данные вместе с результатами более ранних исследований позволяют выделить реакции (1), (2), (5), (9) как основные, определяющие распад перекиси в указанных растворителях.

Соотношения между константами скоростей указанных элементарных реакций определяют стехиометрические отношения основных продуктов реакции.

Обозначим через x, y, z стационарные концентрации радикалов

$$R_1-C_6H_4COO\cdot,\quad R-C_6H_4\cdot,\quad R_1-C_6H_4-C_6H_5(H)R_2\cdot$$

Уравнения (1), (2), (5), (9) позволяют написать следующие уравнения стационарности:

$$2k_0\,[\text{ПБ}] = k_1x + k_3xz,$$

$$k_1x = k_2y\,[\text{A}] + k_4yz,$$

$$k_2y\,[\text{A}] = k_4yz + k_3xz + 2k_5z^2,$$

где [ПБ] — концентрация перекиси, [A] — концентрация $C_6H_5R_2$.

Решение системы этих уравнений приводит к следующему выражению:

$$(1 + az)(1 + bz) + (1 + cz^2 / [ПБ]) = 2, \qquad (12)$$

где

$$a = k_4 / k_2\,[A];\; b = k_3 / k_1;\; c = k_5 / k_0.$$

Покажем, что опытные данные согласуются с уравнением (12), если принять, что $a \to 0$, т. е. $k_4 \ll k_2 [A]$. В этом случае

$$(1 + bz)(1 + cz^2 / [ПБ]) = 2.$$

Обозначим через γ отношение выходов бензойной кислоты (ΔБК) и CO_2 (ΔCO_2), т. е.

$$\gamma = \frac{\Delta БК}{\Delta CO_2} = \frac{k_2 xz}{k_1 x} = bz.$$

Уравнение (12) можно представить в виде

$$(1 + \gamma)(1 + c\gamma^2 / b^2\,[ПБ]) = 2. \qquad (13)$$

Если выход смолы мал, как в случаях распада перекиси 4-бензоила в бензоле или нитробензоле, то членом $2k_5z^2$ можно пренебречь, т. е. $c = 0$. Тогда

$$\gamma = 1,$$

т. е. $\Delta БК = \Delta CO_2$, независимо ни от концентрации перекиси, ни от величин констант k_0 и k_1.

Действительно, как указывалось выше, выходы ΔБК и ΔCO_2 при распаде перекиси 4-нитробензоила в C_6H_5—NO_2 не изменяются при изменении концентрации перекиси от 0,00185 до 0,18 *M*. Незначительные отклонения от $\gamma = 1$ могут объясняться протеканием побочных реакций, например образованием эфира бензойной кислоты.

Если смолообразование по реакции (11) протекает в значительной степени, то из уравнения (13) можно получить следующее выражение:

$$[ПБ] = \frac{c}{b^2}\;\frac{1+\gamma}{1-\gamma}\,\gamma^2.$$

В этом случае, в отличие от предыдущего, γ зависит от концентрации перекиси, причем при $[ПБ] \to 0$ выход бензойной кислоты стремится к нулю.

В одной из предыдущих работ из этой серии [2] было установлено, что выход бензойной кислоты при распаде перекиси бензоила в бензоле уменьшается до нуля при уменьшении концентрации перекиси бензоила до 0,002 *M*. Для объяснения этого факта было высказано пердположение, что бензойная кислота образуется в результате отрыва бензойным радикалом атома водорода от молекул перекиси бензоила; при малых концентрациях перекиси эта реакция не происходит. Однако в настоящей работе показано, что бензоатные радикалы не отрывают атома водорода от фенильного кольца. Поэтому более вероятно, что снижение выхода бензойной кислоты при уменьшении концентрации перекиси связано с конкуренцией реакций (9) и (11) в согласии с рассмотренным в настоящей работе механизмом распада.

Авторы приносят благодарность проф. А. И. Шатенштейну, участвовавшему в постановке данной работы и содействовавшему ее выполнению. Авторы выражают также свою благодарность проф. С. С. Медведеву за интерес к работе и обсуждение полученных результатов.

ВЫВОДЫ

1. При распаде перекиси бензоила в дейтеробензоле содержание D в дифениле составляет 45% от содержания D в бензоле. Образующаяся смола содержит 48% D. Эти величины не зависят от температуры (75—100°) и концентрации перекиси (0,02—0,12 *M*).

2. При распаде перекиси 4-нитробензоила в дейтеробензоле из дифенилов образуется только 4-нитродифенил, содержащий 52,5% D. Нитробензойная кислота содержит 19,5% D.

3. При распаде перекиси 4-нитробензоила в нитродейтеробензоле в динитродифенилах содержится 42% D, в нитробензойной кислоте 19,3% D.

4. Из полученных данных сделаны следующие выводы: дифенилы образуются в результате присоединения фенильного (нитрофенильного) радикала к молекуле бензола (нитробензола) с образованием радикала C_6H_5—C_6H_6 и последующего отрыва водорода (дейтерия) от этого радикала бензоатным (нитробензоатным) радикалом. Реакция отрыва водорода (дейтерия) протекает без изотопного эффекта.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
3.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. И. Милютинская и Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, 28, 797, 1954.
2. Х. С. Багдасарьян и Р. И. Милютинская, Журн. физ. химии, 27, 420, 1953.
3. M. Takebayashi, T. Shingaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, № 8, 475, 1953.
4. Г. А. Разуваев, Г. П. Петухов, А. Ф. Рекашева и Г. П. Миклухин, ДАН, 90, 569, 1953.
5. D. R. Augood, D. H. Hey, Gareth. H. Williams, Journ. Chem. Soc., 2094, 1952.
6. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИИЛ, М., 1948.
7. G. M. Burnett, «Mechanism of polymer reactions», Intersciens Publishers, New York — London.
8. W. A. Waters, Journ. Chem. Soc., 1797, 1934.
9. M. Jaquiss, M. Szwarc, Discuss. Farad. Soc., № 14, 246, 1953.
10. А. И. Шатенштейн и Е. А. Израилевич, Журн. физ. химии, 28, 3, 1954.
11. C. K. Ingold, C. G. Raison, C. L. Wilson, Journ. Chem. Soc., 915, 1936.
12. А. И. Шатенштейн, Я. М. Варшавский, Н. М. Дыхно, Е. А. Израилевич, Е. Н. Звягинцева, В. В. Калиначенко, Е. А. Яковлева, Изотопный анализ воды, Изд-во АН СССР, 1954.
13. L. Melander, Nature, 163, 599, 1949.

STUDIES ON THE MECHANISM OF RADICAL REACTIONS

IV. THE MECHANISM OF FORMATION OF DIPHENYLS IN THE DECOMROSITION OF BENZOYL AND 4-NITROBENZOYL PEROXIDES IN BENZENE AND NITROBENZENE

R. I. Milyutinskaya, *Kh. S. Bagdasaryan* and *E. A. Izrailevich*

(*Moskow*)

Summary

On decomposition of benzoyl peroxide in deuterobenzene the content of D in the diphenyl formed is 45% of the D content in the benzene. The resin formed contains 48% D. These values are independent of the temperature (75—100°) and the peroxide concentration (0.02—0.12 *M*).

On decomposition of 4-nitrobenzoyl peroxide in deuterobenzene, of the diphenyls only the 4-nitro derivative with a 52.5% D content is formed. The nitrobenzoic acid contains 19.5% D.

In the case of 4-nitrobensoyl peroxide in nitrodeuterobenzene, the dinitrodiphenyls contain 42% D and the nitrobenzoic acid 19.3% D.

From the results obtained the following conclusions were drawn: The diphenyls are formed as the result of the addition of the phenyl (nitrophenyl) radical to the benzene (nitrobenzene) molecule giving the radical C_6H_5— C_6H_6; The cleavage of hydrogen (deuterium) from this radical by the benzoate (nitrobenzoate) radical leads to the formation of diphenyl (nitrodiphenyls). The hydrogen (deuterium) cleavage reaction takes place without the isotopic effect.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ 1,8-ДИОКСИ-2-(2′-ОКСИАЗОБЕНЗОЛ)-3,6-НАФТАЛИН ДИСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

В. Н. Толмачев и Г. Г. Ломакина

Наряду с широким использованием комплексонов в различных отра-ıях химии получили большое применение также так называемые «метал-›индикаторы» — вещества, обазующие устойчивые комплексные соеди-ния с рядом ионов металлов [1]. Среди этих веществ большую группу ставляют различные азокрасители: эриохром черный Т [2], кислый хром ний К, кислотный хром темно-синий [3] и др., образующие комплексные единения с ионами кальция, магния, меди, цинка и других металлов. ак правило, эти вещества являются многоосновными слабыми кислотами близкими значениями констант диссоциации. В связи с этим определе-е этих констант представляет известные трудности. Чаще всего приме-ются потенциометрический и спектрофотометрический методы.

Важной положительной чертой спектрофотометрического метода яв-ется не только возможность определения при помощи его констант дис-циации, но также возможность одновременного исследования спектров глощения различных форм окрашенного вещества, возникающих в рас-оре по мере изменения pH среды. При помощи этого метода можно лучить важные сведения о строении, прочности и цветности комплекс-х соединений или каких-либо других веществ, интересных в практи-ском или теоретическом отношении.

В данной статье изложены результаты спектрофотометрического ис-едования одного из «металлоиндикаторов» — кислотного хром темно-си-го [3], получившего в последние годы применение в комплексометрии. вещество интересно также как возможный реактив для колориметри-кого определения кальция или магния. До сих пор, однако, не опре-лены константы диссоциации красителя, не исследованы комплексные единения, которые он образует с некоторыми ионами металлов, а также изучены спектры поглощения этого вещества.

Для работы был использован краситель, имеющийся в «Наборе реак-зов для определения жесткости воды», выпускаемый химическим заво-м им. Войкова. Очистка вещества производилась дважды при помощи татного метода: высаливанием из насыщенных растворов ацетатом рия с последующим кипячением осадка со спиртом. Содержание краси-я в препарате, высушенном при 80° С, контролировалось анализом щества на азот*.

Как видно из приведенной структурной формулы, краситель в вод-

OH N= N OH OH

NaO_3S SO_3Na

х растворах должен представлять двухзарядный анион $R(OH)_3(SO_3)_2^{2-}$, собный диссоциировать далее как трехосновная слабая кислота:

$$R(OH)_3(SO_3)_2^{2-} \rightleftarrows R(OH)_2O(SO_3)_2^{3-} + H^+, K_1; \quad (10)$$

* Пользуемся случаем выразить благодарность И. К. Гинце за производство изов.

$$R(OH)_2O(SO_3)_2^{3-} \rightleftarrows R(OH)O_2(SO_3)_2^{4-} + H^+, \ K_2; \quad (2)$$

$$R(OH)O_2(SO_3)_2^{4-} \rightleftarrows RO_3(SO_3)_2^{5-} + H^+, \ K_3. \quad (3)$$

Известно, что константы кислотной диссоциации нафтолов значительно выше констант диссоциации производных фенола. Весьма вероятно поэтому, что в первую очередь должны диссоциировать оксигруппы в нафталиновой составляющей красителя. Этому должно способствовать также наличие двух сульфогрупп — сильных акцепторов электронов. В том же направлении будет действовать и азогруппа, причем совершенно очевидно, что ее действие будет более сильным на оксигруппу, расположенную к ней в орто-положении. Весьма вероятно, что равновесие (1) описывает отщепление протона именно от этой оксигруппы.

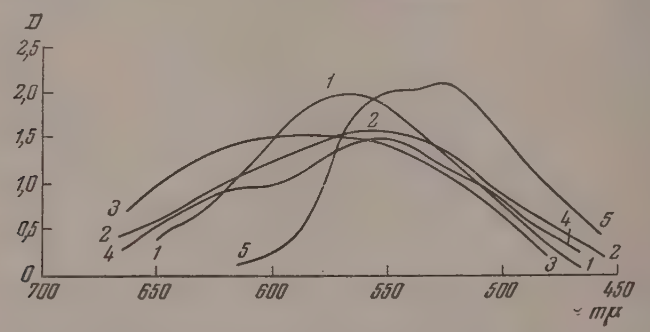


Рис. 1. Кривые оптической плотности растворов красителя: *1*— pH > 13; *2*—pH=10,6; *3* — pH = 9,0; *4* — pH = 7,6; *5*—pH= 4,0—2,0

Высказанные здесь предположения кажутся нам достаточно обоснованными, так как для реакций большого числа соединений ароматического ряда было показано, что общий эффект нескольких заместителей является аддитивной величиной и слагается из величин эффектов отдельных заместителей [4,5].

Последней, скорее всего, должна диссоциировать оксигруппа в бензольной составляющей красителя. Весьма вероятно, что, в связи со сказанным выше, величина константы K_2 должна быть ближе к K_1, чем к K_3.

Кривые поглощения раствора красителя при различных значениях pH приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, в сильнощелочных средах (кривая *1*) максимум расположен при $\lambda = 570$ mμ. Эта кривая соответствует поглощению иона $RO_3(SO_3)_2^{5-}$. При подкислении образуется ион $R(OH)O_2SO_3)_2^{4-}$, кривая поглощения которого (*2*) имеет максимум для $\lambda = 550$ mμ, причем интенсивность поглощения уменьшается. Дальнейшее подкисление приводит вначале к сдвигу максимума к $\lambda \sim 620$ mμ (кривая *3*) и уменьшению интенсивности поглощения [что связано с образованием ионов $R(OH)_2O(SO_3)_2^{3-}$], а затем максимум смещается к $\lambda = 525$ mμ (кривая *5*), причем интенсивность вновь увеличивается [образование ионов $R(OH)_3(SO_3)_2^{2-}$]. Дальнейшее подкисление до pH = 2 — 3 не приводит к существенным изменениям в спектре поглощения красителя. С целью сокращения записи в дальнейшем указанные выше ионы будем обозначать символами: R_p^{2-}, R_p^{3-}, R_p^{4-} и R_p^{5-}, а их коэффициенты молярного погашения: ε_2, ε_3, ε_4 и ε_5.

Для определения коэффициентов молярного погашения были измерены оптические плотности (*D*) растворов красителя при начальных его концентрациях (*c*), равных $5 \cdot 10^{-5}$; $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ и $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*, в присутствии избытка щелочи, обеспечивающего полную диссоциацию вещества. По урав-

ению закона Бера были рассчитаты значения ε_5, считая, что $[R_p^{5-}] = c$. Результаты приведены на рис. 2 (кривая *4*).

Для определения константы диссоциации K_3 и коэффициентов молярного погашения ε_4 были поставлены опыты при $pH = 12,9$; 12,3 и 12,0; $= 5 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*; $l = 1,01$ *м*; $\lambda = 570$, 590 и 600 $m\mu$. Для создания необходимых значений pH был использован гликоколевый буфер. Специальная проверка показала, что компоненты буфера не взаимодействуют с красителем и что оптическая плотность растворов красителя на протяжении нескольких часов изменяется незначительно.

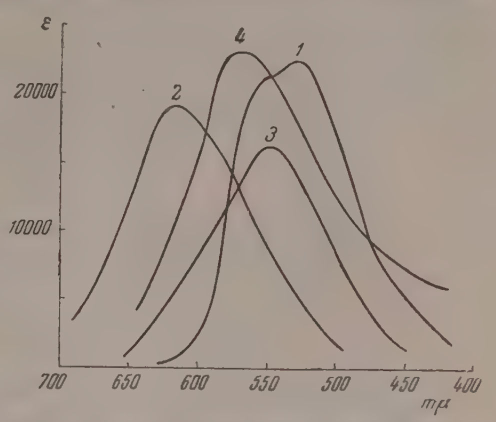


Рис. 2. Кривые поглощения ионов, образующихся при диссоциации красителя; *1* — ε_2; *2* — ε_3; *3* — ε_4; *4* — ε_5

Предполагая, что K_3 значительно отличается от K_2 и K_1, при расчетах было принято во внимание только равновесие (3). В таком случае, пользуясь приемом, использованным Н. П. Комарем [6], можно вывести формулу, позволяющую рассчитать значение ε_4, если известны: c, l, ε_5, а также D' и D'' для двух растворов, у которых $[H^+] =$ h' и h'':

$$\varepsilon_4 = \frac{h' D' (D'' - cl\varepsilon_5) - h'' D'' (D' - cl\varepsilon_5)}{cl [h' (D'' - cl\varepsilon_5) - h'' (D' - cl\varepsilon_5)]} . \tag{4}$$

Найдя таким образом ε_4, можно затем рассчитать равновесные концентрации $x = [Rp^{5-}]$ при разных h по формуле:

$$x = \frac{D - cl\varepsilon_4}{l (\varepsilon_5 - \varepsilon_4)} , \tag{5}$$

затем и значение константы:

$$K_3 = \frac{xh}{c - x} . \tag{6}$$

Результаты расчетов сведены в табл. 1. Среднее значение K_3, рассчитанное по правилам математической статистики с надежностью $\alpha = 0,95$ [1], равно $(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-13}$. На рис. 2 приведена кривая поглощения ионов $(OH)O_2(SO_3)_2^{4-}$ (кривая *3*).

Возможность прямого определения коэффициентов молярного погашения ε_2 вытекает из следующих опытов. Были измерены оптические плотности для растворов красителя в области $pH = 1-11$ при различных длинах волн. На рис. 3 приведена полученная при $\lambda = 600$ $m\mu$ кривая зависимости $D = f(pH)$. Как видно из этой кривой, а также из кривой *5* рис. 1, в области $pH = 1-5$ оптическая плотность остается постоянной. Это объясняется тем, что в этих условиях равновесие (1) практически полностью смещено влево, и что, следовательно, $[Rp^{2-}] = c$. Учитывая это, при помощи закона Бера были рассчитаны значения ε_2 для различных длин волн. Результаты приведены на рис. 2 (кривая *1*).

Как видно из рис. 3, непосредственно по закону Бера невозможно определить значения коэффициентов ε_3, так как в области $pH = 8-10$ оптическая плотность не достигает постоянного предельного значения.

Таблица 1

Результаты расчетов коэффициентов молярного погашения ε_4 и константы диссоциации K_3

λ	pH	D	ε_4	$x\cdot10^5$	$K_3\cdot10^{13}$
570	12,90 12,27 12,00	1,05 0,875 0,800	13 380	3,90 2,11 1,34	4,46 3,68 3,66
590	12,90 12,27 12,00	0,846 0,700 0,660	10 000	3,56 2,04 1,62	3,11 3,68 4,70
600	12,90 12,27 12,00	0,700 0,566 0,512	8 030	3,96 2,17 1,44	4,78 4,10 4,05

$$K_3 = (4{,}03 \pm 0{,}4)\cdot 10^{-13}$$

В этой области имеют место два равновесия:

$$Rp^{2-} \rightleftarrows Rp^{3-} + H^+, \quad K_1; \tag{1'}$$

$$Rp^{3-} \rightleftarrows Rp^{4-} + H^+, \quad K_2. \tag{2'}$$

Здесь неизвестны: $[Rp^{2-}]$, $[Rp^{3-}]$, $[Rp^{4-}]$, K_1, K_2 и ε_3. Измеренная при какой-либо длине волны оптическая плотность (если $l = 1$ *см*) равна

$$D = [Rp^{2-}]\,\varepsilon_2 + [Rp^{2-}]\,\varepsilon_3 + [Rp^{4-}]\,\varepsilon_4. \tag{7}$$

Ясно, что

$$c = [Rp^{2-}] + [Rp^{3-}] + [Rp^{4-}]. \tag{8}$$

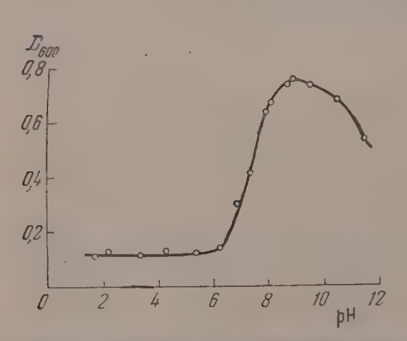


Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора красителя (при λ = 600 mμ) от pH среды

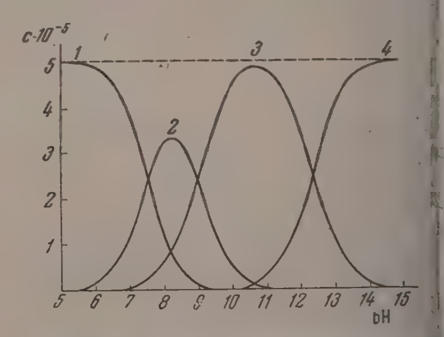


Рис. 4. Изменение равновесных концентраций различных форм красителя в зависимости от pH среды: *1* — R_p^{2-}; *2* — R_p^{3-}; *3* — R_p^{4-}; *4* — R_p^{5-}

Комбинируя уравнения (1), (2), (7), (8), можно получить уравнение с тремя неизвестными K_1, $K_1\varepsilon_3$ и K_1K_2:

$$h^2\left(\frac{D}{c} - \varepsilon_2\right) + \left(\frac{D}{c} - \varepsilon_3\right)hK_1 + \left(\frac{D}{c} - \varepsilon_4\right)K_1K_2 = 0. \tag{9}$$

Определение искомых констант удобно провести по методу подстановки в уравнение (9) определенных значений ε3, что значительно упрощает

расчеты и уменьшает получаемые при этом погрешности. По данным кривой рис. 3 значение ε_3 при $\lambda = 600$ mμ не должно быть меньше 15 000 (расчет при pH = 9). Для расчетов были использованы значения D_{600} при pH = =7,0; 7,5; 8,0; 8,5; 9,0 и 9,5. Задаваясь определенной величиной $\varepsilon_3 > 15\,000$ и используя два значения оптической плотности при двух значениях h (таких комбинаций может быть 15), был подобран коэффициент молярного погашения $\varepsilon_3 = 18\,000$, при котором постоянство значений K_1 и K_2 можно было считать удовлетворительным (табл. 2). В расчетах были приняты $c = 5 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*, $\varepsilon_2 = 2400$ и $\varepsilon_4 = 8030$. Средние значения констант K_1 и K_2, с надежностью $\alpha = 0,95$ [7] для 15 комбинаций, оказались равными: $K_1 = (2,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$ и $K_2 = (5,3 \pm 4,0) \cdot 10^{-10}$.

Таблица 2

Результаты расчетов констант диссоциации K_1 и K_2 при подстановке значения $\varepsilon_3 = 18\,000$ в уравнение (9)

Комбинация	h_i	h_k	D_i	D_k	$K_1 \cdot 10^8$	$K_2 \cdot 10^{10}$
1—2	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	0,405	0,460	3,9	—
1—3	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,405	0,650	3,8	5,0
1—4	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	0,405	0,730	3,8	13,0
1—5	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	0,405	0,770	3,8	3,7
1—6	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-10}$	0,405	0,730	3,8	2,0
2—3	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,460	0,650	2,3	10,0
2—4	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	0,460	0,730	2,3	11,0
2—5	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	0,460	0,770	2,3	3,8
2—6	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	0,460	0,730	2,3	2,0
3—4	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	0,650	0,730	2,1	11,0
3—5	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	0,650	0,770	2,0	3,8
3—6	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	0,650	0,730	2,0	2,0
4—5	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	0,730	0,770	1,2	2,7
4—6	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	0,730	0,730	2,0	2,0
5—6	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	0,770	0,730	0,4	2,8

$K_1 = (2,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$; $K_2 = (5,3 \pm 4,0) \cdot 10^{-10}$

Таким образом, как и предполагалось, величины констант K_1 и K_2 ближе друг к другу, чем к константе $K_3 = 4,5 \cdot 10^{-13}$.

Все опыты проводились при комнатной температуре, в пределах 19—22° С. Ионная сила растворов, использованных для определения констант, даже в худших случаях не превышала величины 0,01.

При помощи найденных констант диссоциации для раствора красителя с $c = 5 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* были рассчитаны равновесные концентрации ионов Rp^{2-}, Rp^{3-}, Rp^{4-} и Rp^{5-} при различных значениях pH. Результаты расчетов представлены на рис. 4. Кривые наглядно показывают распределение начальной концентрации красителя по различным ионам при различных значениях pH.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы в зависимости от pH среды спектры поглощения водных растворов красителя кислотного хром темно-синего, предложенного в качестве металлоиндикатора для комплексометрического титрования.

2. При помощи спектрофотометрического метода определены константы диссоциации красителя: $K_1 = (2,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$, $K_2 = (5,3 \pm 4,0) \cdot 10^{-10}$ и $K_3 = (4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-13}$.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила
3.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Яцимирский, Завод. лабор., 21, 1147, 1275, 1955.
2. G. Schwarzenbach, W. Biedermann, Helv. Chim. Acta, 31, 678, 1948.
3. Т. Б. Стюнкель, Е. М. Якимец, Д. А. Савиновский, Журн. анал. химии, 8, 163, 1953.
4. H. Jaffe, Chem. Rev., 53, 191, 1953.
5. Л. М. Литвиненко, С. В. Цукерман, А. П. Греков, ДАН, 101, 265, 1955; Укр. хим. журн. 21, 510, 1955.
6. Н. П. Комарь, Труды хим. факультета и Н. И. ин-та химии Харьковского гос. ун-та, 8, 56, 1951; 12, 47, 1954.
7. Н. П. Комарь. Журн. анал. химии 7, 325, 1952.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THE DISSOCIATION CONSTANTS OF SODIUM 1,8-DIOXY-2-(2′-OXYAZOBENZENE)-3,6-NAPHTHALENE DISULPHONATE

V. N. Tolmachev* and *G. G. Lomakina

(*Kharkov*)

Summary

The absorption spectra have been studied of a «metal indicator» — 1,8-dioxy-2-(2′-oxyazobenzene)-3,6-naphthalene disulphonate. With the aid of a spectrophotometric method the constants of the ternary dissociation of the dye: $K_1 = 2.8 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 5.3 \cdot 10^{-10}$, $K_3 = 4.0 \cdot 10^{-13}$.

К ВОПРОСУ О КИНЕТИЧЕСКОМ УРАВНЕНИИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Б. И. Попов

Скорость гетерогенно-каталитической реакции, протекающей в реаль-ых условиях, зависит, как правило, от скоростей элементарных стадий, меющих место на границе раздела фаз (адсорбция, химический акт, есорбция), от скоростей подвода реагентов к поверхности раздела и от словий отвода тепла и продуктов реакции от поверхности катализатора объем.

Кинетическое уравнение реального процесса должно содержать пара-етры, характеризующие скорости отдельных ступеней реакции. Для ольшинства конкретных гетерогенно-каталитических реакций вид кине-ического уравнения реального процесса не установлен вследствие отсут-твия достаточно достоверных сведений о механизме и скоростях элемен-арных стадий на поверхности катализатора и ввиду больших математи-еских трудностей, встречающихся при решении отдельных задач.

Исследование скоростей элементарных стадий реакции на поверхности атализатора, исследование механизма реакции и причины каталитиче-кого действия являются основными вопросами кинетики гетерогенно-аталитических реакций, решение которых необходимо для сознательного одбора катализаторов. Поэтому исследования кинетики проводятся условиях, исключающих влияние процессов подвода реагентов к поверх-ости катализатора и отвода тепла и продуктов реакции (кинетическая бласть). На основании опытных данных и теоретических положений выво-ится соответствующие кинетические уравнения для кинетической об-асти и высказываются предположения относительно механизма реакции поверхности катализатора. Справедливость кинетических уравнений представлений о механизме реакции определяется в значительной степени м, насколько полно устранено искажающее влияние макрофакторов условиях опытов, на основании которых делаются выводы.

Кинетика реакции конверсии окиси углерода с водяным паром на же-езоокисных катализаторах:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 + Q$$

зучена недостаточно полно. Нет уверенности в том, какое из исследований учше всего отображает действительный процесс. Исследователи указы-ют на различные кинетические закономерности и предлагают различные нетические уравнения реакции.

В. А. Ройтер с сотрудниками [1], Н. П. Кириллов [2] и В. Ф. Саксин [3] нашли, о водород не влияет на скорость реакции, а углекислота тормозит ее. Н. В. Кулько-и М. И Темкин [4] пришли к обратному заключению. В соответствии с этим пред-жен ряд кинетических уравнений (см. табл. 1). Натта и Ригамонти [5], Падовани Лоттери [6], Лаупихлер [7], Ки Чин-Ри [8] указывают на применимость к процессу нверсии окиси углерода кинетического уравнения бимолекулярной реакции.

В работах Ригамонти и Аглиарди (катализатор — окись цинка) [9], Ф. П. Иванов-ого с сотрудниками [10] и автора [11, 12] опытные данные рассчитываются по урав-нию мономолекулярной реакции. Необходимо отметить, что опытные данные одних торов, хорошо согласуясь с их собственными уравнениями, не оправдывают кине-ческих уравнений других авторов [2, 3, 12].

Таблица 1

Кинетические уравнения, предложенные для гетерогенно-каталитической реакции конверсии окиси углерода с водяным паром*

№ уравнения	Исходное дифференциальное уравнение	Порядок реакции по CO	Порядок реакции по HO_2	Расчетное уравнение	Ссылка на работу	Примечания
(1)	$\frac{dx}{d\tau} = k_1(1-x)$	1	0	$k_1 = \frac{2,3}{\tau}\lg\frac{1}{1-x}$	[9,10]	x — степень контактирования
(2)	$\frac{dx}{d\tau} = k_2 C_{H_2O_{cp}}(x - x)$	1	—	$k_2 = \frac{2,3}{\tau C_{H_2O_{cp}}}\lg\frac{x_m}{x_m - x}$	[7]	$C_{H_2O_{cp}}$ — средняя концентрация H_2O по длине реакционной зоны
(3)	$\frac{dx}{d\tau} = k_3(x_m - x)$	1	0	$k_3 = \frac{2,3}{\tau}\lg\frac{x_m}{x_m - x}$	[11,12]	x_m — равновесная степень контактирования
(4)	$\frac{dx}{d\tau} k_4(1-x) - k'_4 x$	1	0	$k_4 = \frac{2,3x_m}{\tau}\lg\frac{x_m}{x_m - x}$	[9]	
(5)	$\frac{dx}{d\tau} = k_5(1-x) - k_5 C_0 x^2$	1	0	$k_5 = \frac{2,3x_m}{\tau(2-x_m)}\lg\frac{x_m + x - x_m x}{x_m - x}$	[9]	C_0 — концентрация CO в исходной смеси
(6)	$\frac{dC_{CO}}{d\tau} = k_6 C_{CO}\left(\frac{C_{H_2O}}{C_{H_2}}\right)^{0,5}$	1	0,5	$k_6 = \frac{\sqrt{C_0}}{\tau}\left(2,3\lg\frac{1+\sqrt{x}}{1-\sqrt{x}} - 2\sqrt{x}\right)$	[4]	
(7)	$\frac{dC_{CO}}{d\tau} = k_7 C_{H_2O}\left(\frac{C_{CO}}{C_{CO_2}}\right)^{0,5}$	0,5	1	$k_7 = \frac{C_0 x}{1,5(1-C_0)\tau}\sqrt{x}\left(1 + (0,3 + \frac{0,6C_0}{1-C_0}x + \left(0,16 + \frac{0.214C_0}{1-C_0}\right)x^2 x^3\right]$	[3]	
(8)	$\frac{dC_{CO}}{d\tau} = k_8\left(\frac{C_{CO}}{C_{CO}}\right)^{0,5}$	0,5	—	$k_8 = \frac{2C_0}{[2(1-C_0) - Cx]\tau}\left(\operatorname{arctg}\sqrt{\frac{x}{1-x}} - \sqrt{x(1-x)}\right)$	[2]	
(9)	$\frac{dx}{d\tau} = k_9(1-x)[1 - C_0(1+x)] - k'_9 C_0 x^2$	1	1	$k_9 = \frac{2,3}{\tau\Delta}\lg\frac{-C_0 x(\Delta + b) - 2d}{C_0 x(\Delta - b) - 3d}$	[6,5,8]	$\Delta = \sqrt{b^2 - 4ad}$; $a = 1 - \frac{k'_9}{k_9}$
(10)	$\frac{dx}{d\tau} = k_{10}\frac{1}{\sqrt{C_0}}\sqrt{1-x}$	0,5	0	$k_{10} = \frac{\sqrt{C_0}}{\tau}[1 - \sqrt{1-x}$	[9]	$b = -1$; $d = C_0(1 - C_0)$

Несоответствие между кинетическими данными отдельных исследователей может быть вызвано различным влиянием процессов тепло- и массопередачи на скорость реакции и различными температурными интервалами исследований. Последнее при разных температурных коэффициентах скоростей элементарных стадий реакции на поверхности может обусловить изменение порядка реакции по отдельным компонентам с изменением температуры. То, что процессы переноса могут тормозить реакцию, отмечается в работах В. А. Ройтера с сотрудниками [1], И. П. Кириллова [2], В. Ф. Саксина [3], Ригамонти и Аглиарди [9], К. Н. Белоногова и автора [11, 12].

Подробно этот вопрос рассматривается в работах [11, 12], где показано сильное торможение реакции подводом реагентов к активной поверхности. Исследование роли процессов переноса вещества в реакции конверсии окиси углерода [11, 12] проводилось методом капилляров, сущность которого состоит в следующем. Катализатор прессуется в виде полого цилиндрического стержня, по внутреннему каналу которого пропускается реакционная смесь. С различных участков по длине стержня-капилляра отбираются пробы на анализ и рассчитывается константа скорости процесса, учитывающая влияние процессов переноса. Теория вопроса применительно к методу капилляра для мономолекулярной обратимой реакции изложена в работе [13]. Г. К. Боресков и М. И. Темкин на одном из совещаний отметили, что в методе капилляра диффузионное торможение сказывается наиболее сильно, а поскольку в большинстве работ по кинетике реакции конверсии окиси углерода катализатор прессуется в виде цилиндриков или гранул, то в них диффузионное торможение может быть незначительным. Это замечание было проверено.

Пользуясь положениями, изложенными ранее [13], мы вывели кинетическое уравнение с учетом процессов переноса вещества для мономолекулярной обратимой реакции первого порядка, протекающей на сферических гранулах. Полученное уравнение имеет вид:

$$\ln \frac{c_0 - c_p}{c - c_p} = K \frac{V_{\text{кат}}}{W}, \qquad (11)^*$$

де c_0, c, c_p — начальная, текущая и равновесная концентрации исходного вещества (применительно к рассматриваемой реакции конверсии — онцентрации окиси углерода); $V_{\text{кат}}$ — объем катализатора, омываемый еакционной смесью при времени соприкосновения τ; W — объемная скоость реакционной смеси:

$$K = \frac{3}{R} \cdot \frac{1 + K_p}{\dfrac{1 + K_p \dfrac{\beta_1}{\beta_2}}{\beta_1} + \dfrac{R}{\varepsilon N_1} \cdot \dfrac{p_1^2}{p_1 R \operatorname{cth} p_1 R - 1}}, \qquad (12)$$

$$p_1 = \left[\frac{N_1}{D_1^x} \left(1 + K_p \frac{D_1^x}{D_2^x} \right) \right]^{1/2}. \qquad (13)$$

Здесь введены обозначения: R — радиус сферической гранулы; K_p — обратная конанта равновесия мономолекулярной реакции $A \rightleftarrows B$ (для реакции конверсии $K_p = [CO]_{\text{равн}} / [CO_2]_{\text{равн}}$); ε — пористость катализатора; N_1 — константа скорости прямой акции на поверхности единицы объема катализатора; β_1, β_2 — константы скоростей ешней диффузии реагирующего вещества A (окись углерода) и продукта реакции (CO_2); D_1^x, D_2^x — эффективные коэффициенты диффузии A и B внутри катализатора.

Степень использования внутренней поверхности катализатора ζ опреяется, как отношение наблюдаемой константы скорости процесса к той, торая была бы при отсутствии диффузионного торможения. Поскольку ешне-диффузионное торможение в реакции конверсии окиси углерода значительно, как было показано [11, 12], можно пренебречь первым агаемым знаменателя уравнения (12). Тогда

$$\zeta = \frac{3}{p_1 R} \left(\operatorname{cth} p_1 R - \frac{1}{p_1 R} \right). \qquad (14)$$

личина $1 - \zeta$ характеризует внутридиффузионное торможение.

---

* Начало нумерации уравнений приведено в табл. 1.

По опытным значениям p_1, найденным методом капилляров (см. таблицу работы [11]), была рассчитана степень использования внутренней поверхности ζ для железоокисного конверсионного катализатора, спрессованного в виде сферических гранул. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что в пределах 300—400° С в гранулах диаметром до 3 *мм* ζ близка к 100%, т. е. диффузионное торможение отсутствует. Выше 400° степень использования внутренней поверхности в гранулах с $R > 0{,}1$ *см* значительно отличается от 100%, т. е. скорость реакции зависит от скорости подвода реагентов к поверхности катализатора. Активность

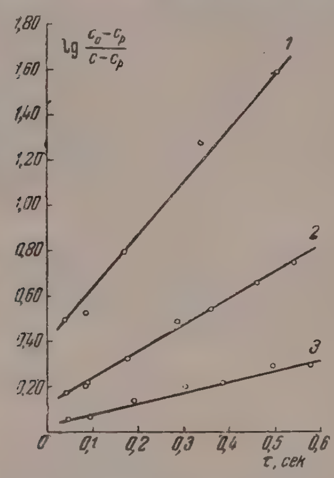


Рис. 1. Исходная смесь: 14,4% CO; 16,0% H_2; 60% H_2O; 9,6% N_2. *1* — $t = 380°$ С; *2* — $t = 340°$ С; *3* — $t = 300°$ С

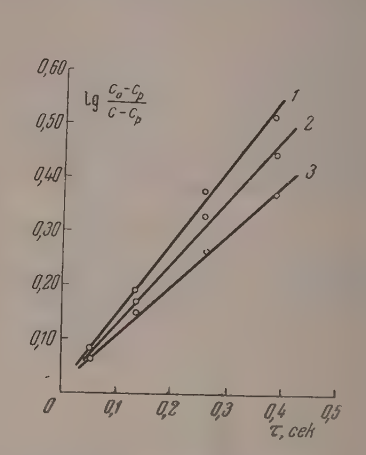


Рис. 2. Исходная смесь: 9,46% CO; 71,4% H_2O; *1*—1,09% CO_2; *2*—2,57% CO_2; *3*—4,89% CO_2; остальное — азот; $t = 320°$ С

применявшегося в работе катализатора близка к той, которую имели катализаторы в работах других исследователей, спрессованные в виде цилиндриков или гранул размером 2—4 *мм*.

Эти соображения и сравнение значений кажущейся энергии активации реакции приводят к выводу, что в упомянутых работах по кинетике конверсии окиси углерода имело место диффузионное торможение. Предложенные кинетические уравнения отвечают не кинетической области, в которой диффузионное торможение равно нулю, а переходной, в которой скорость процесса зависит от скоростей подвода реагентов и отвода продуктов. Поэтому кинетические уравнения, не учитывающие процессы подвода реагентов, хотя в условиях опыта оно имело место, рассматриваются как эмпирические уравнения реального процесса.

По опытным данным, полученным по методу капилляра, проверена справедливость предложенных кинетических уравнений (табл. 1), которые для этой цели были приведены к одинаковым обозначениям. Результаты проверки даны в табл. 3—7.

В пределах 300—400° С опытные данные удовлетворительно согласуются с кинетическим уравнением молекулярной обратимой реакции и с уравнениями, которые можно привести к нему. Другие уравнения, в том числе уравнения В. Ф. Саксина, И. П. Кириллова и Н. В. Кульковой и М. И. Темкина, не удовлетворяют нашим опытным данным.

Уравнение мономолекулярной обратимой реакции было проверено по опытным данным И. П. Кириллова и В. Ф. Саксина [3]. Результаты проверки даны на рис. 1 и 2. Из них видно, что опытные данные этих авторов не опровергают уравнения (3) табл. 1, а отклонения от него (прямая

Таблица 2

Степень использования внутренней поверхности ζ в процентах для железоокисного катализатора в виде сферических гранул

T, °C	p_1, см⁻¹ \ R, см	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,50	0,70	Примечания
300	2,20	100	100	99,5	98,9	97,2	92,7	87,1	Взяты средние значения p_1, полученные по методу капилляра [11, 12]
350	4,60	100	98,5	96,9	94,8	89,3	76,4	64,8	
400	7,00	99,0	96,9	93,3	89,0	79,2	61,3	48,7	
450	11,70	98,8	91,9	84,1	75,9	61,1	42,5	32,2	
500	15,3	97,3	87,2	75,1	66,1	51,1	34,1	25,4	p_1 получено экстраполяцией

Таблица 3*

Константы скорости прямой реакции, рассчитанные по различным кинетическим уравнениям, $T = 300°C$; трубка № 1

$c_0 = 0{,}126$; $x_m = 0{,}996$; $v = 3{,}73$ м/сек

τ·10² сек.	x %	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
0,54	8,7	16,6	20,1	17,5	17,0	17,7	1,13	0,47	0,46	19,1	2,89
1,34	16,6	13,6	16,1	13,9	13,5	13,6	1,27	0,52	0,52	15,6	2,28
2,41	33,3	16,8	19,7	16,8	16,8	16,8	2,35	0,88	0,88	19,7	2,69
4,02	41,2	13,2	16,0	13,4	13,3	13,2	2,08	0,75	0,76	15,6	2,06
5,64	53,1	13,4	16,3	13,5	13,5	13,4	2,46	0,83	0,84	16,1	1,98
8,04	65,8	13,3	16,3	13,4	13,4	13,3	2,78	0,85	0,89	16,1	1,83

$c_0 = 0{,}253$; $x_m = 0{,}988$; $v = 3{,}70$ м/сек

τ·10² сек.	x %	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
0,54	9,4	18,3	24,9	18,8	18,5	18,3	1,77	1,26	1,27	24,0	4,38
1,35	16,6	13,5	19,0	13,8	13,5	13,5	1,75	1,24	1,26	18,5	3,21
2,43	28,8	14,0	19,7	14,0	14,0	14,0	2,52	1,67	1,65	19,8	3,21
4,05	39,1	12,3	17,9	12,5	12,4	12,3	2,64	1,68	1,72	17,7	2,73
5,68	52,6	13,1	19,7	13,4	13,2	13,2	3,38	2,01	2,09	19,6	2,77
8,11	64,0	12,6	19,2	12,8	12,7	12,7	3,68	2,02	2,13	19,5	2,48

$c_0 = 0{,}392$; $x_m = 0{,}961$; $v = 3{,}72$ м/сек

τ·10² сек.	x %	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
0,54	9,2	17,9	31,0	18,3	18,0	18,2	2,45	2,37	2,35	29,2	5,57
1,34	15,3	12,5	22,5	13,0	12,4	12,4	2,06	2,14	1,72	21,5	3,74
2,42	27,1	13,1	24,5	13,6	13,1	13,2	2,32	3,02	2,92	23,8	3,81
4,03	38,6	12,1	23,5	12,5	12,3	12,2	3,13	3,35	3,26	23,4	3,34
5,65	50,3	12,4	25,7	13,1	12,6	12,5	3,86	3,87	4,00	25,4	3,27
8,04	61,5	11,8	26,1	12,7	12,2	12,0	4,21	3,95	4,15	26,0	2,95

* Здесь и далее в таблицах индекс у k отвечает номеру кинетического уравнения (см. табл. 1).

Таблица 4

Константы скорости прямой реакции, рассчитанные по различным кинетическим уравнениям, $T = 400°C$; трубка № 1

$c_0 = 0{,}139$; $x_m = 0{,}984$; $v = 3{,}79$ *м/сек*

$\tau \cdot 10^2$ сек.	x %	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
0,51	16,5	35,7	41,6	35,8	35,5	35,5	3,48	1,51	1,40	41,6	6,22
1,32	40,9	39,8	48,3	40,7	40,1	40,1	6,52	2,55	2,57	47,7	6,53
2,37	68,3	48,4	61,7	50,2	49,2	48,8	10,9	3,49	3,58	60,6	6,87
3,96	83,5	45,4	59,1	47,5	46,8	46,5	12,0	3,05	3,41	58,9	5,59
5,54	92,1	45,8	61,8	49,0	49,1	48,3	13,2	2,63	3,20	62,2	4,83
7,92	95,0	37,9	53,2	42,2	43,3	42,7	11,2	1,95	2,49	53,4	3,67

$c_0 = 0{,}262$; $x_m = 0{,}960$; $v = 3{,}93$ *м/сек*

$\tau \cdot 10^2$ сек.	x %	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
0,50	16,8	37,3	52,9	37,9	37,1	37,0	5,12	3,56	3,52	51,2	9,0
1,27	40,8	41,3	64,0	43,8	41,9	41,4	9,26	6,06	6,06	60,9	9,32
2,29	64,0	44,6	61,8	46,4	46,0	45,3	15,4	7,53	7,82	70,9	8,94
3,82	79,5	41,4	68,4	43,3	44,3	43,2	14,3	6,83	7,53	71,8	7,33
5,35	89,0	41,2	73,0	45,3	46,9	45,8	15,6	6,10	7,24	79,3	6,40
7,64	93,0	34,8	70,5	43,4	43,6	42,3	13,7	4,67	5,82	75,8	4,93

$c_0 = 0{,}406$; $x_m = 0{,}888$; $v = 3{,}96$ *м/сек*

$\tau \cdot 10^2$ сек.	x %	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
0,50	17,5	38,7	78,3	43,7	38,9	38,7	6,68	7,52	7,49	69,1	11,6
1,26	39,7	40,2	91,3	46,9	41,7	40,7	11,1	12,1	11,8	80,4	11,3
2,27	57,9	38,1	97,9	46,6	41,3	39,7	13,1	13,4	13,9	86,6	9,85
3,79	72,0	33,6	101,0	44,2	39,0	37,0	13,4	12,3	13,6	89,5	7,92
5,30	81,1	31,4	108,0	46,4	40,9	38,4	13,7	11,2	13,7	102	6,89
7,58	85,3	25,2	98,7	41,5	37,9	36,2	11,5	8,68	10,5	101	5,18

$\lg \frac{c_0 - c_p}{c - c_p} - \tau$ выходит не из начала координат) вызваны, по-видимому, особенностями в проведении эксперимента. В работах упомянутых авторов катализатор прессовался в виде цилиндриков, которые затем загружались в реакционную трубку на сетку или небольшой слой кварцевых зерен. Снизу вверх подавалась реакционная смесь. При таком проведении эксперимента в первых по ходу газа слоях катализатора возможно значительное повышение температуры (на 8—12°), по сравнению с последними слоями [3,7]. Далее известно, что катализатор во время работы «пылит». Катализаторная пыль попадает в нижний слой кварца или проходит через сетку в нижнюю часть реакционной трубки, где и катализирует реакцию. Кроме того, фиктивное время соприкосновения газа с катализатором может значительно отличаться от действительного, вследствие образования местных проходов между зернами катализатора и так называемого «стеночного эффекта».

Все это приводит к большей степени превращения для данного времени соприкосновения, чем было бы при отсутствии указанных явлений.

В методе капилляра отмеченные недостатки почти полностью устраняются. В. А. Ройтер с сотрудниками [1], проверяя уравнение Лаупихлера [7], получили результаты, аналогичные рис. 1 и 2.

Таблица 5

:онстанты скорости прямой реакции, рассчитанные по различным кинетическим уравнениям, $T = 500°C$; трубка № 5

$c_0 = 0{,}118$; $x_m = 0{,}973$; $v = 4{,}23$ м/сек

$\cdot 10^2$ сек.	x %	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
0,47	40,2	109,2	131,3	113	110	109	16,6	5,73	5,67	128	16,3
1,18	61,8	81,5	101	85,2	83,1	82,4	15,8	4,80	4,95	98	11,1
2,12	81,1	78,5	102	84,7	82,1	81,0	18,4	4,41	4,83	98,8	9,15
3,54	91,1	69,2	94,3	78,2	75,6	74,3	17,8	3,29	3,96	92,6	6,82
4,96	94 9	58,8	90,3	74,7	70,2	68,9	16,2	2,53	3,24	90,4	5,36
7,09	96,1	45,7	75,2	62,0	60,3	59,1	12,7	1,83	2,38	74,8	3,89
	96,4	46,9	81,1	66,8	64,3	63,0	13,0	1,84	2,41	81,6	3,93

$c_0 = 0{,}236$; $x_m = 0{,}928$; $v = 4{,}25$ м/сек

$\cdot 10^2$ сек.	x %	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
0,47	39,5	107	164	118	109	108	22,4	13,3	13,4	151	22,9
1,18	57,8	73,2	120	83,5	76,7	74,8	19,4	10,7	10,7	109	14,4
2,12	79,9	75,6	140	93,5	86,2	82,9	24,7	10,6	11,7	130	12,6
3,53	85,2	54,1	107	71,3	65,7	62,8	18,7	7,24	8,3	101	8,47
4,94	88,8	44,3	96,7	63,6	59,1	56,2	15,9	5,61	6,62	93,2	6,54
7,06	91,0	34,1	84,7	55,6	51,8	49,2	12,4	4,12	5,00	84,2	4,82

$c_0 = 0{,}369$; $x_m = 0{,}840$; $v = 4{,}40$ м/сек

$\cdot 10^2$ сек.	x %	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
0,46	37,7	103	230	129	109	105	26,4	25,2	25,2	188	27,9
1,44	57,5	75	192	101	85,0	79,9	24,7	21,9	22,6	157	18,6
2,04	71,8	62	190	94,0	79,3	73,0	23,4	18,8	20,4	156	14,0
3,41	77,3	43,4	152	74,3	62,2	56,6	17,3	13,0	14,5	127	9,35
4,78	79,9	33,6	131	63,3	53,1	47,8	13,6	9,95	11,3	113	7,01
6,82	81,1	24,4	104	50,1	41,4	37,3	12,2	7,18	8,20	88,9	5,03

Таким образом мы приходим к выводу, что в пределах 300—400° С оцесс конверсии окиси углерода удовлетворительно описывается кинеческим уравнением мономолекулярной обратимой реакции, и реакция еет первый порядок по окиси углерода и нулевой по водяному пару. Выше 400° С ни одно из предложенных уравнений не дает постоянва констант скоростей реакции. Лучше всего с опытными данными соглается уравнение Н. В. Кульковой и М. И. Темкина. Реакция имеет каущийся первый порядок по окиси углерода и $\sim 0{,}5$ по водяному пару. едовательно, с изменением температуры в реакции конверсии окиси лерода меняется кажущийся порядок по отдельным компонентам.

Изложенные выше закономерности могут быть объяснены на основании емы механизма, предложенного Н. В. Кульковой и М. И. Темкиным] и проверенного впоследствии по скорости обмена O^{18} между окисью лерода и углекислотой на железоокисном катализаторе [14]:

$$[K]O + CO = [K] + CO_2, \tag{15}$$

$$[K] + H_2O = [K]O + H_2, \tag{16}$$

э [K] O и [K] — места на поверхности катализатора.

Таблица 6

Константы скорости прямой реакции по уравнениям (3) и (6) табл. 1

Трубка № 3, $T = 350°C$

$c_0 = 0{,}108$; $x_m = 0{,}994$; $v = 3{,}84$ *м/сек*				$c_0 = 0{,}234$; $x_m = 0{,}981$; $v = 3.93$ *м/сек*				$c_0 = 0{,}336$; $x_m = 0{,}957$; $v = 4{,}25$ *м/сек*			
$\tau\cdot10^2$ сек.	x %	k_3	k_6	$\tau\cdot10^2$ сек.	x %	k_3	k_6	$\tau\cdot10^2$ сек.	x %	k_3	k_6
0,52	16,4	34,0	3,10	0,51	15,6	34,0	4,27	0,47	15,5	36,2	5,54
1,30	32,3	30,1	3,84	1,27	29,3	28,1	4,92	1,18	28,0	29,6	5,89
2,34	50,1	30,5	4,88	2,29	45,6	27,3	6,13	2,12	44,5	29,4	7,45
3,90	65,9	27,8	5,34	3,82	62,3	26,2	7,13	3,53	61,8	29,4	8,99
5,47	78,0	27,9	6,06	5,35	74,8	26,6	8,92	4,94	71,0	27,3	9,07
7,81	89,0	28,9	6,96	7,63	85,0	26,2	8,64	7,06	82,1	27,3	9,80

Таблица 7

Константы скорости прямой реакции по уравнениям (3) и (6) (табл. 1)

Трубка № 3, $T = 450°C$

$c_0 = 0{,}115$; $x_m = 0{,}978$; $v = 4{,}08$ *м/сек*				$c_0 = 0{,}239$; $x_m = 0{,}946$; $v = 3{,}87$ *м/сек.*				$c_0 — 0{,}383$; $x_m = 0{,}876$; $v = 4{,}08$ *м/сек.*			
$\tau\cdot10^2$ сек.	x %	k_3	k_6	$\tau\cdot10^2$ сек.	x %	k_3	k_6	$\tau\cdot10^2$ сек.	x %	k_3	k_6
0,49	32,8	83,1	11,0	0,52	30,9	76,5	13,4	0,49	29,7	85,3	16,7
1,22	61,3	80,5	14,9	1,29	56,1	69,5	16,8	1,22	52,2	75,7	19,3
2,20	85,5	94,0	21,5	2,32	79,5	78,8	22,8	2,20	69.7	73,3	20,7
3,67	93,3	84,2	19,9	3,87	87,7	67,0	19,6	3,67	79,2	67,0	18,1
5,15	96,8	89,8	19,1	5,42	91,6	63,1	17,3	5,15	81,2	53,6	13,9
7,35	97,7	86,1	14,8	7,75	93,4	55,7	13,8	7,35	8,28	42,6	10,4

В пределах 300—400° С стадия (15) является лимитирующей, а стадия (16) достигает равновесного состояния. При большом избытке водяного пара и отсутствии или малом содержании H_2 и CO_2 в исходном газе поверхность катализатора можно считать насыщенной соединением [K]O, природа которого пока не ясна. Допуская, что стадия (15) протекает путем удара молекул CO из газовой фазы с последующей реакцией и десорбцией продукта или, допуская, что стадия (15) протекает через адсорбцию CO в области Генри с последующей реакцией и десорбцией, можно полагать подчинение этой реакции мономолекулярному закону. Реакция будет иметь первый порядок по окиси углерода, нулевой по водяному пару и водороду и будет тормозиться углекислотой за счет протекания обратной реакции или за счет заполнения поверхности адсорбированным продуктом. Независимость скорости реакции от водорода и торможение углекислотой были найдены в работах И. П. Кириллова [2], В. Ф. Саксина [3] и В. А. Ройтера с сотрудниками [1].

При температурах выше 400°C равновесие стадии (16) смещается влево, в результате чего на поверхности уменьшается содержание [K]O, которое начинает зависеть от отношения $[H_2O]/[H_2]$, как это предполагается Н. В. Кульковой и М. И. Темкиным [4]. В результате наблюдаемая скорость реакции будет зависеть от содержания H_2O и H_2 и, по-видимому CO_2. Реакция будет тормозиться водородом, что было найдено на опыте [4], и, по-видимому, CO_2 [1]. Для установления порядка реакции по этим компонентам необходимы дальнейшие исследования.

ВЫВОДЫ

Показано, что в пределах 300—400° С процесс конверсии окиси углерода на железоокисных катализаторах удовлетворительно описывается уравнением мономолекулярной обратимой реакции. Реакция имеет первый порядок по окиси углерода и нулевой по водяному пару. Выше 00° С порядок реакции по водяному пару и водороду изменяется.

Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
5.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ройтер, С. С. Гаухман, Н. П. Писаржевская и Т. М. Гвалия, Журн. прикл. химии, 18, 439, 1945.
2. И. П. Кириллов, Труды Ивановского химико-технологического института, вып. 5, 46, 1956.
3. В. Ф. Саксин, Исследование кинетики реакции конверсии окиси углерода, МХТИ им. Д. И. Менделеева.
4. Н. В. Кулькова и М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 23, 695, 1949.
5. G. Natta e R. Rigamonti, C. A., 31, 2365[5], 1937.
6. C. Padovani a. A. Lotteri. Journ. Soc. Chem. Ind., 56, 391, 1937.
7. F. G. Laupichler, Ind. Eng. Chem., 30, 578, 1938.
8. Ki Chin-Ri, C. A., 43, 1945f, 1949.
9. R. Rigamonti e N. Agliardi, Chimie l'industr., 29, 145, 1947.
10. Ф. П. Ивановский, Е. Д. Шорина и И. Г. Дрейцер, Журн. хим. пром-сти, 14, 567, 1937.
11. К. Н. Белоногов и Б. И. Попов, Журн. физ. химии, 29, 1383, 1955.
12. Б. И. Попов, Исследование роли процессов переноса вещества в реакции конверсии окиси углерода, Диссертация, 1951, МХТИ им. Д. И. Менделеева.
13. К. Н. Белоногов и Б. И. Попов, Журн. физ. химии, 29, 1187, 1955,
14. Н. В. Кулькова, З. Д. Кузнец и М. И. Темкин, ДАН, 90, 1067, 1953.

ON THE KINETIC EQUATION OF THE HETEROGENEOUS CATALYTIC GAS SHIFT REACTION

B. I. Popov

(*Ivanovo*)

Summary

The kinetics have been investigated of the water-gas shift reaction on an unpro-ted ferric oxide catalyst. The extent of utilization of the internal surface of spherical nules of diverse radii was calculated over the range 300—500° C. The extent of the uti-d surface and the apparent activation energy show that most of the runs were made ler conditions of diffusional retardation. The kinetic equations proposed by other authors regarded as empirical formulas of the actual process. On the basis of the experimental a obtained by the capillary method an analysis was made of ten different kinetic iations of the reaction. The reaction was found to be satisfactorily described by the iation for a reversible monomolecular reaction or by equations capable of transforma- into the above mentioned ones. The reaction appears to be of the first order with res-t to carbon monoxide and zero order with respect to water. At temperatures above ° C better agreement with experiment is shown by the equation of V. N. Kul'kova and I. Temkin. The reaction order with respect to water changes to about 0.5. The experi-ntal results may be explained with the aid of the reaction mechanism proposed by V. Kul'kova and M. I. Temkin.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАМФАРЫ НА ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ КРИВЫЕ НА РТУТИ И НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА КАДМИЕВОМ АМАЛЬГАМНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

*А. Г. Стромберг и Л. С. Загайнова**

По вопросу о механизме влияния добавок органических веществ на электродные процессы в опубликованных за последние годы работах нет единого мнения. В настоящее время большинство исследователей сходится на том, что влияние органических веществ на электродные процессы во многих изученных случаях связано с их адсорбцией на границе поверхность электрода — раствор электролита. На наличие адсорбции особенно убедительно указывают результаты опытов по влиянию этих органических веществ в тех же самых растворах на электрокапиллярные кривые и на емкость двойного электрического слоя.

Но влияние этой пленки адсорбированного органического вещества на электродный процесс может быть связано с разными причинами [1]. Во-первых, с замедленным проникновением ионов сквозь адсорбционную пленку поверхностно-активного вещества к поверхности электрода [2]. Во-вторых, с замедленным процессом разряда-ионизации. Механизм влияния поверхностно-активных веществ на скорость процесса разряда-ионизации также трактуется по-разному. В случае поверхностно-активных веществ ионного типа опытные данные, по крайней мере, качественно получают удовлетворительное объяснение в предположении влияния перестройки двойного электрического слоя на величину ψ_1-потенциала [3,4]. В некоторых случаях удается получить даже полуколичественные результаты. Так, например, опыт [3,5] дает, что при увеличении концентрации ионов тетрабутиламмония в растворе между изменением перенапряжения водорода на ртути и изменении ψ_1-потенциала, определяемом из электрокапиллярных измерений, имеется прямая пропорциональность. При этом коэффициент пропорциональности равен 0,60 [3] или 0,75 [5] вместо 1,00 согласно теории замедленного разряда ионизации (при $\alpha=\beta=0.5$). Действие поверхностно-активных молекул обычно объясняют тем, что при их внедрении в двойной слой увеличивается расстояние между обкладками двойного слоя и уменьшается напряженность электрического поля, что затрудняет процесс разряда-ионизации [5,6].

Целью данной работы является попытка показать, что и для органических веществ молекулярного типа (камфары) их действие на электродный процесс связано, наряду с другими факторами, также и с изменением ψ_1-потенциала, как и для веществ ионного типа. Изучение электродных процессов проводилось в данной работе на амальгамном капельном электроде, так как на этом электроде можно одновременно изучать анодный и катодный процессы [7]. Кроме того, опытные данные по электродным процессам на амальгамном капельном электроде допускают достаточно ясную и однозначную теоретическую трактовку [8—10].

В предыдущих статьях [11—13] нами показано, что влияние камфары на электродные процессы на амальгамном капельном электроде может быть полуколичественно объяснено на основе теории замедленного разряда-иони-

* В экспериментальной части работы принимала участие Г. Л. Лепаловская

ции, несмотря на ряд упрощающих предположений. Здесь существенно метить, что одно из упрощающих предположений заключалось в том, о поверхностная плотность камфары, а следовательно, и ψ_1-потенциал таются постоянными при разных потенциалах в том интервале потенсала, где происходит ее адсорбция. В данной работе мы отказываемся этого упрощающего предположения. Поверхностную плотность камфары и разных потенциалах и различных концентрациях камфары в растворе определяли из электрокапиллярных измерений.

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ РАБОТЫ

Электролитическая ячейка для поляризационных измерений состоит из двух ктролизеров *. В верхнем электролизере на ртутном капельном электроде непрерывготовится амальгама кадмия нужной концентрации [(2—3)·10^{-3} *г-атом/л*] и накаплится на дне этого электролизера. Эта амальгама через капилляр, впаянный в дно верхо электролизера (амальгамный капельный электрод), вытекает каплями в нижний ктролизер, где находится испытуемый раствор. При помощи одного насыщенного юмельного электрода амальгамный капельный электрод поляризуется от внешнего очника тока. При помощи другого насыщенного каломельного электрода измерятпотенциал электрода. Для измерения электродного потенциала служил потенциор типа Рапса. Сила тока измерялась при помощи зеркального гальванометра типа 21/2 с максимальной чувствительностью около 10^{-9} А /*мм/м*. Шкала гальванометра разных шунтах градуировалась в микроамперах по магазину сопротивлений.

Опыты проводились в растворе состава: $5\cdot10^{-3}$*M* $CdSO_4$; 1,0 *M* NH_4OH; 1,0 *M* $_2SO_3$; *x* (в долях насыщения) камфары и 0,01 % желатины, при температуре 19— С.

Выбор камфары в качестве поверхностно-активного вещества связан с тем, что это аническое вещество на основании литературных данных [2] и наших предыдущих ледований [11—13] оказывает сильное влияние на электродные процессы. Кроме о, камфара восстанавливается на ртутном электроде при очень отрицательных поциалах (потенциал полуволны — 2,75 V) (насыщенный 1,6 каломельный электрод), что в изученном нами интервале потенциалов (от 0 до —16 V) камфара не принимает стия в электродном процессе. Сульфит натрия выбран в качестве индифферентного ктролита, так как он поглощает растворенный кислород воздуха, мешающий поляационным измерениям. Желатина устраняет тангенциальные движения ртути и поляет полярографические максимумы, искажающие полярографические волны**.

Электрокапиллярные кривые снимались на ртути при помощи обычного капилного электрометра [14] в растворах состава: 1,0 *M* NH_4OH; 1,0 *M* Na_2SO_3 (в долях ыщения) камфары и 0,01% желатины при 19—20° С.

Все реактивы и материалы тщательно очищались: соли перекристаллизовывались, иак перегонялся, камфара перегонялась с паром, ртуть перегонялась в вакууме. твор сернокислого кадмия готовился из точной навески металлического кадмия. растворы готовились на бидистиллате. Растворы с различной концентрацией камы (в долях насыщения) готовились путем смешения в разных пропорциях раствора камфары и раствора, насыщенного камфарой ***.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены электрокапиллярные кривые при шести разных концентрациях камфары: 0,0; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,50 и 1,00 долях насыщения). Из рисунка видно, что с увеличением концентрации фары от 0,0 до 1,0 (в долях насыщения) максимумы электрокапиллярх кривых (обозначены на рисунке вертикальными стрелками) сдвигаютв положительную сторону от значения — 0,48 до—0,26 V (насыщенного омельного электрода). Это соответствует изменению адсорбционного отенциала камфары от 0,00 до +0,22 V.

* Конструкция этого электролизера будет подробно описана в другом месте.

** В предыдущих статьях [11—13], а также в предварительных опытах мы установи, что 0,01 % желатины (без камфары) не влияет на обратимость процесса разряда мия и на электрокапиллярные кривые. В присутствии 0,01 % желатины влияние фары на электродные процессы слабее, чем при отсутствии желатины. Но так как всех опытах по поляризационным и электрокапиллярным измерениям в растворе да присутствовало 0,01 % желатины, то мы полагаем, что это влияние желатины но рассматривать как некоторый постоянный фактор. При этом мы считаем как торое упрощение что адсорбция желатины на ртути (или амальгаме) остается оянной при данном потенциале и разных концентрациях камфары в растворе.

*** Насыщенный раствор камфары в воде при 25° содержит $5{,}6\cdot10^{-3}$ *моль/л* [12].

Положительное значение ψ_1-потенциала легко объяснить, если учесть что в молекуле камфары ($C_{10}H_{16}O$):

```
                    CH3
                 /   |   \
               /     |     \
H — C  H3C — C — CH3   C = O
    |          |         |
H — C          C         C — H
      \        |       /
        \      H     /
```

имеется полярная карбонильная группа $>C{=}O$ с дипольным моментом 2,95 [15], причем избыточный отрицательный заряд сдвинут в сторону кислорода. Поверхность ртути обладает гидрофобными свойствами. Поэтому молекула камфары на границе раздела ртуть — раствор ориентирована полярной частью, т. е. карбонильной группой, в сторону раствора, а углеводородной частью молекулы* в сторону ртути [17]. Таким образом отрицательный заряд диполя $>C{=}O$ расположен дальше от поверхности ртути, чем положительный заряд, и, следовательно, адсорбционный ψ_1-потенциал камфары имеет положительное значение.

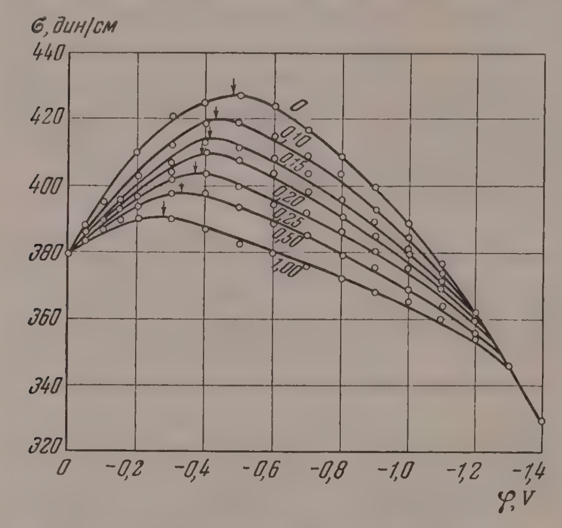


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые на ртути в растворе состава: 1*M* Na_2SO_3; 1*M* NH_4OH; 0,01% желатины, *x* — камфары. Концентрация камфары в долях насыщения (при 20° С) указана около соответствующих кривых. Стрелками указаны максимумы электрокапиллярных кривых

По этим электрокапиллярным кривым и при помощи формулы Гиббса: $\Gamma = -(c/RT)(\partial\sigma/\partial c)_\varphi$, вычислены графическим методом поверхностные плотности камфары (Г, *моль/см²*) и построены графики в координатах Г и *c* при 11 значениях потенциала φ, а затем графики в координатах Г и φ при семи концентрациях камфары (C=0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00 доли насыщения; σ *дин/см* — поверхностное натяжение; T=293°K; R — универсальная газовая постоянная). На рис. 2 изображены полученные таким путем усредненные значения поверхностной плотности камфары Г на границе ртуть — раствор электролита как функция потенциала электрода. Точность таких графических расчетов можно оценить ±10 отн. % [18], т. е. $\pm 0{,}50 \cdot 10^{-10}$ *моль/см²*.

Из рис. 2 видно, что максимум этих кривых при всех концентрациях камфары расположен при потенциале нулевого заряда ртути в этом растворе без камфары. При отклонении потенциала в обе стороны от этого

* Следует отметить, что атомы углерода в молекуле камфары расположены не в одной плоскости, как это изображается формальной структурной формулой, а в пространстве [16] так, что углеводородная часть молекулы камфары имеет форму не пластинки, а, скорее, форму, близкую к сфере или кубу. Дело в том, что два атома углерода, к которым присоединен мостик (см. структурную формулу камфары), не находятся в одной плоскости с четырьмя другими атомами углерода в шестичленном кольце, а мостик с двумя метильными группами вынесен еще дальше в сторону.

ачения поверхностная плотность камфары уменьшается и падает до ля при достижении потенциалов десорбции около 0,0 —1,4V (насыщенй каломельный электрод). Прямыми крестиками на этих кривых (пункрная кривая AB на рис. 2) отмечены значения максимумов электропиллярных кривых (ψ_1-потенциалы) при соответствующих концентрациях мфары в растворе.

На рис. 3 представлена зависимость адсорбционного ψ_1-потенциала* мфары от поверхностной плотности камфары в обычных (кривая *1*) логарифмических координатах (кривая *2*), построенэ по данным рис. 2. Как дно из рис. 3, в логарифческих координатах эта висимость изображается ямой линией с угловым эффициентом около двух. едовательно, эта зависисть в аналитической форможет быть записана ураением:

$$\psi_1 = B\Gamma^2, \qquad (1)$$

е $B = 7 \cdot 10^{-17}$ (если ψ_1 выжено в вольтах и Γ — в ль/см²).

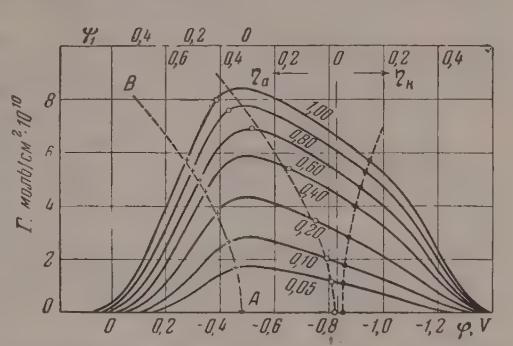


Рис. 2. Зависимость поверхностной плотности камфары от потенциала ртутного электрода при разных концентрациях камфары в растворе. Концентрация камфары в долях насыщения (при 20° С) указана около соответствующих кривых. Прямые крестики — потенциалы нулевого заряда ртути. Белые и черные кружки — анодные и катодные потенциалы полуволн кадмия

В связи со сказанным ра- об ориентации молекул мфары на границе ртуть — створ можно было бы дуть, что между величинами и Γ должна иметься ямая пропорциональность. Отсутствие такой пропорциональности, нако, легко объяснить, если учесть, что при небольшой степени олнения поверхности ртути молекулы камфары могут «лежать» на похности ртути, как схематически изображено на рис. 4,*а*. С увеличием степени заполнения молекулы «приподнимаются» (рис. 4,*б*) и, конец, при заполнении поверхности располагаются почти нормально границе раздела (рис. 4,*в*). Эти соображения подкрепляются опытными ными М. А. Геровича [19], который установил, что молекулы ароматиких соединений на границе ртуть — раствор располагаются более пло-, чем на границе раствор — воздух. Легко видеть, что при сделанном не предположении ψ_1-потенциал при малых степенях заполнения грацы ртуть — раствор молекулами камфары будет возрастать медленно величением поверхностной плотности камфары, а при больших степенях олнения — быстрее, в соответствии с опытными данными (рис. 3).

Предположим, что расположение молекул камфары на границе ртуть — твор зависит только от степени заполнения поверхности ртути молекулы камфары (рис. 4) и не зависит от наличия или отсутствия на границе дела ионного (обменного) двойного электрического слоя. Из этого дположения следует, что адсорбционный ψ_1-потенциал зависит от ерхностной плотности камфары (Γ) согласно графику на рис. 3 [или ласно формуле (1)] при любых потенциалах ртутного (или амальгамного) ктрода. Следовательно, можно вычислять по графикам на рис. 2 и 3 орбционный ψ_1-потенциал при любых потенциалах ртутного (или амального) электрода и при любых концентрациях камфары в растворе и, им образом, проверить уравнения теории замедленного разряда-иони-

---

* Адсорбционные ψ_1-потенциалы определяются из рис. 2, как сдвиг максимума ктрокапиллярной кривой при данной концентрации камфары в растворе по сравнию с максимумом электрокапиллярной кривой при отсутствии камфары в растворе.

зации для амальгамного капельного электрода для случая влияния поверх-ностно-активных веществ на электродные процессы.

Одним из нас показано [9], что уравнение теории замедленного разряда ионизации на амальгамном капельном электроде с учетом ψ_1-потенциала имеет вид:

$$\frac{i}{i_0} e^{-\frac{\beta}{b'}(\psi_{1р} - \psi_1)} = \frac{I_к - i}{I_к} e^{\frac{\alpha}{b'}\eta} - \frac{I_а + i}{I_а} e^{-\frac{\beta}{b'}\eta}, \qquad (2)$$

где i — сила тока при поляризации η (в этом уравнении i и η считаются положительными при катодной поляризации и отрицательными при анодной поляризации); $I_а$ и $I_к$ — анодный и катодный предельные токи; α и β — коэффициенты разряда и ионизации ($\alpha+\beta=1$); $b'=RT/zF$; z — число электронов, участвующих в электродном процессе на один ион; ψ_1 и $\psi_{1,р}$ — это ψ_1-потенциалы * при данном и при равновесном потенциалах; i_0 — ток обмена, т. е. количество электричества, участвующее в единицу времени в электродной реакции при равновесном потенциале.

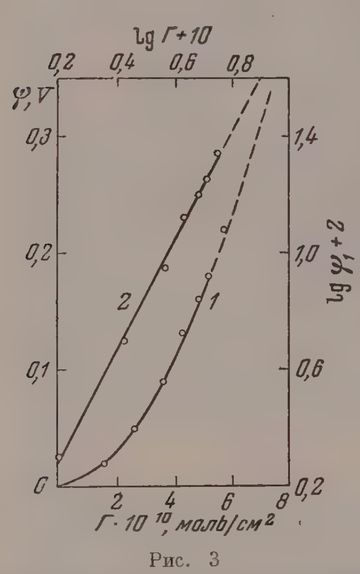


Рис. 3

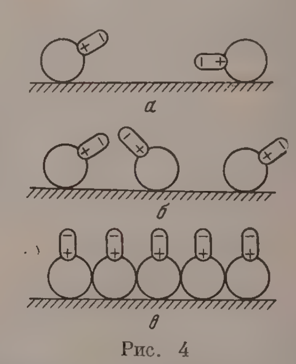


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость адсорбционного ψ_1-потенциала от поверхностей плотности камфары на границе ртуть—раствор. 1 — в координатах $\psi_1 - \Gamma\cdot 10^{10}$ (*моль/см²*); 2 — в координатах $(\lg\psi_1 + 2) - (\lg\Gamma + 10)$

Рис. 4. Схематическое изображение молекул камфары в адсорбционном слое на границе ртуть — раствор при разных степенях заполнения поверхности

При достаточно большой поляризации ** можно без большой ошибки (например, меньше 1%) пренебречь скоростью обратного процесса, и тогда для катодной и анодной поляризаций получаем уравнения:

$$\eta'_к = \eta_к + \frac{\beta}{\alpha}(\psi_{1,р} - \psi_{1,к}) = \frac{b}{\alpha}\lg\frac{I_к}{i_0} + \frac{b}{\alpha}\lg\frac{i}{I_к - i} \qquad (3)$$

и

$$\eta'_а = \eta_а \overset{..}{-} (\psi_{1,а} - \psi_{1,р}) = \frac{b}{\beta}\lg\frac{I_а}{i_0} + \frac{b}{\beta}\lg\frac{i}{I_а - i}, \qquad (4)$$

* ψ_1-потенциал — это, в общем случае, потенциал на расстоянии ионного радиуса от поверхности электрода [14]. В рассматриваемом нами случае можно считать, что это — только адсорбционный ψ_1-потенциал, так как диффузный ψ_1-потенциал должен быть очень мал из-за большой концентрации (около $2M$) электролита в растворе.

** Оценка численного значения минимального значения этой поляризации рассматривается нами ниже в этой статье.

де $\eta_к'$ и $\eta_а'$ можно назвать эффективными катодной и анодной поляриза-циями; это — такие поляризации, которые наблюдались бы при условии остоянства ψ_1-потенциала ($\psi_1 = \psi_{1, р}$) или при его отсутствии ($\psi_1 = 0$).

Из уравнений (3) и (4) получаем связь между ψ_1-потенциалом и ка-одным или анодным потенциалами полуволн ($\eta_{1/2, к}$ и $\eta_{1/2\, а}$) и разницей нодного и катодного потенциалов полуволн ($\Delta\varphi_{1/2\, ак}$):

$$\eta_{1/2\, к} = \frac{b}{\alpha} \lg \frac{I_к}{i_0^*} + \frac{\beta}{\alpha} \psi_{1,\, 1/2\, к} = \mathrm{const}_к + \frac{\beta}{\alpha} \psi_{1,\, 1/2\, к}, \tag{5}$$

$$\eta_{1/2\, а} = \frac{b}{\beta} \lg \frac{I_а}{i_0^*} + \psi_{1/2\, а} = \mathrm{const}_а + \psi_{1,\, 1/2\, а} \tag{6}$$

$$\Delta\varphi_{1/2\, ак} = \eta_{1/2\, к} + \eta_{1/2\, а} = \mathrm{const}_{ак} + \frac{1}{\alpha} (\beta\psi_{1,\, 1/2\, к} + \alpha\psi_{1,\, 1/2\, а}), \tag{7}$$

е i_0 — ток обмена при $\psi_1 = 0$, т. е. при отсутствии камфары в растворе.

Из уравнений (5), (6) и (7) получаем далее после небольших преобра-ваний выражения для вычисления коэффициента ионизации (β) и тока мена (i_0):

$$\beta = \frac{\Delta\varphi_{1/2\, к}}{\Delta\varphi_{1/2\, ак} - (\psi_{1,\, 1/2\, а} - \psi_{1,\, 1/2\, к})}, \quad \alpha = 1 - \beta \tag{8}$$

$$\lg \bar{i}_0 = \lg I_к^{\beta} I_а^{\alpha} - \frac{\alpha\beta}{b} \Delta\varphi'_{1/2\, ак}, \tag{9}$$

е

$$\Delta\varphi'_{1/2\, ак} = \eta'_{1/2\, к} + \eta'_{1/2\, а} = \Delta\varphi_{1/2\, ак} + \frac{\beta}{\alpha} (\psi_{1,\, р} - \psi_{1,\, 1/2\, к}) - (\psi_{1,\, 1/2\, а} - \psi_{1,\, р}) \tag{10}$$

$$\Delta\varphi_{1/2\, к} = \varphi_{1/2\, обр} - \varphi_{1/2\, к}; \quad \varphi_{1/2\, обр} = \varphi_р - bg \frac{I_к}{I_а};$$

$_{обр}$ — потенциал полуволны обратимой анодно-катодной волны; $\psi_{1,\, 1/2\, к}$ $\psi_{1,\, 1/2\, а}$ — ψ_1-потенциалы при катодном и анодном потенциалах полуволн; $_{2\, ак}$ — эффективная разница анодного и катодного потенциалов полу ын при $\psi_1 = \mathrm{const}$.

Посмотрим теперь, в какой мере можно объяснить влияние камфары электродный процесс на кадмиевом амальгамном капельном электроде основе выведенных выше уравнений теории замедленного разряда-изации, предполагая, что изменение этого влияния с потенциалом онцентрацией камфары связано в основном с изменением адсорбцион-о ψ_1-потенциала. При этом численные значения адсорбционного ψ_1-енциала будем вычислять графическим путем из рис. 2 и 3, вычерченных основе наших опытных данных по электрокапиллярным измерениям (выше).

Нами получены поляризационные кривые (анодно-катодные волны) кадмиевом амальгамном капельном электроде в растворе указанного ие состава при 18 различных концентрациях камфары от 0, до 1,0 и насыщения (через 0,05 доли насыщения). Поляризационные кривые четырех концентрациях камфары приведены в качестве примера на . 5. Из рисунка видно, что при отсутствии камфары в растворе кадмий т общую обратимую анодно-катодную волну (кривая *1*) [9]. С увели-ием концентрации камфары в растворе процесс делается все более братимым из-за уменьшения тока обмена [10], и анодная и катодная ны раздвигаются. На рис. 6 представлен характер зависимости от кон-

центрации камфары анодного и катодного потенциалов полуволн и их разницы. Из рисунка видно, что равновесный потенциал не меняется с концентрацией камфары, как и следовало ожидать на основе теории замедленного разряда-ионизации [9], так как строение двойного слоя не влияет на величину обратимого термодинамического потенциала [14]; катодный потенциал полуволны меняется с концентрацией по слегка вогнутой кривой (от —0,84 до — 0,96V) и анодный потенциал полуволны меняется по S-образной кривой (от—0,81 до —0,39 V). Эти значения по-

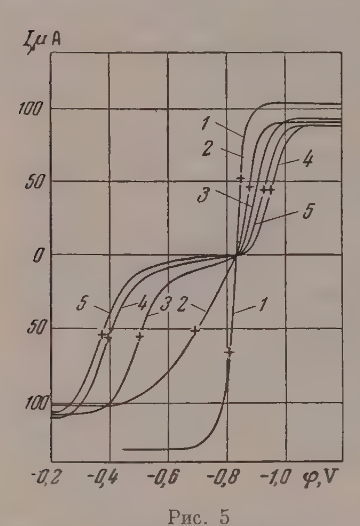


Рис. 5

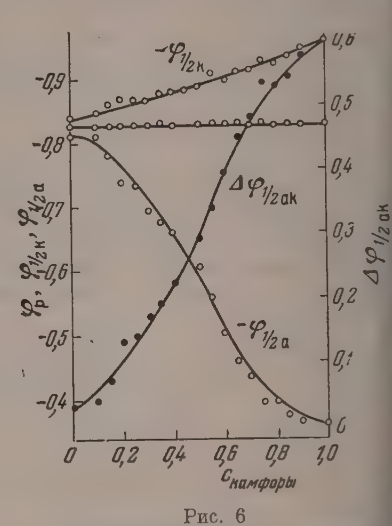


Рис. 6

Рис. 5. Поляризационные кривые на кадмиевом амальгамном капельном электроде в растворе состава: $5 \cdot 10^{-3}$ *M* $CdSO_4$; 1 *M* Na_2SO_3; 1 *M* NH_4OH; 0,01% желатины *x* — камфары. *1* —0,00; *2* —0,30; *3* —0,60; *4* —0,80; *5* —1,00 доли насыщения камфары

Прямыми крестиками отмечены анодные и катодные потенциалы полуволн

Рис. 6. Зависимость от концентрации камфары равновесного потенциала ($\varphi_р$), анодного и катодного потенциалов полуволн ($\varphi_{1/2а}$ и $\varphi_{1/2к}$) и разницы анодного и катодного потенциалов полуволн ($\Delta\varphi_{1/2ак}$) на кадмиевом амальгамном капельном электроде

тенциалов полуволн отмечены (черными и белыми кружками) на соответствующих кривых $\Gamma - \varphi$ на рис. 2. Из рис. 2 видно, что в интервале потенциалов от —0,81 до 0,39 V кривые $\Gamma - \varphi$ проходят через максимум, чем и можно объяснить сложный характер кривой $\varphi_{1/2а} - c$ на рис. 6 (*c* — концентрация камфары в долях насыщения). Действительно, если вычислить по графикам на рис. 2 и 3 значения ψ_1-потенциалов, соответствующих значениям поверхностной плотности камфары при измеренных потенциалах полуволн*, и построить графики в координатах $\eta_{1/2} - \psi_1$ для катодного и анодного потенциалов полуволн (рис. 7), то получаются прямые линии с угловыми коэффициентами 0,3 и 1,1. Из теории замедленного разряда-ионизации следует [см. уравнения (5) и (6)], что графики в координатах $\eta_{1/2} - \psi_1$ должны изображаться прямыми линиями с угловыми коэффициентами β/α и 1,0 соответственно для катодного и анодного процессов. Таким образом это требование теории замедленного разряда-ионизации количе

* Например, при концентрации камфары $c = 0{,}40$ доли насыщения, анодный потенциал полуволны равен $\varphi_{1/2} = -0{,}67$ V и $\eta_{1/2} = -0{,}67 + 0{,}86 = -0{,}19$ V (рис. 6). По графику на рис. 3 находим соответствующее значение поверхностной плотности камфары $\Gamma = 5{,}4 \cdot 10^{-10}$ *моль/см*^{2} и по кривой на рис. 2 или 3 находим значение $\psi_1 = 0{,}18$ V и т. д.

твенно подтверждается нашими опытными данными при значении коэфициентов разряда и ионизации $\alpha=0{,}77$ и $\beta=0{,}23$.

Подчеркнем здесь еще раз, что значения ψ_1-потенциалов для графика оис. 7) мы вычисляли при тех же потенциалах, при которых на опыте змерялись поляризации. Если же в качестве ψ_1-потенциалов использовать эпосредственно величину сдвига максимума электрокапиллярной кривой ри данной концентрации камфары, о расчет дает для угловых коэфициентов значения 2,8 и 0,5, которые сильно отличаются от теоре-

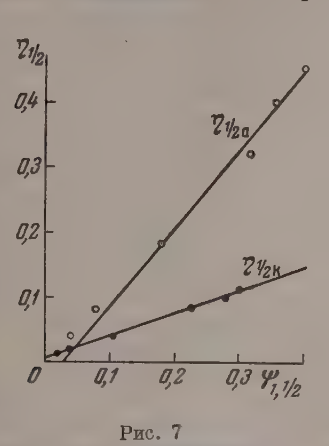


Рис. 7

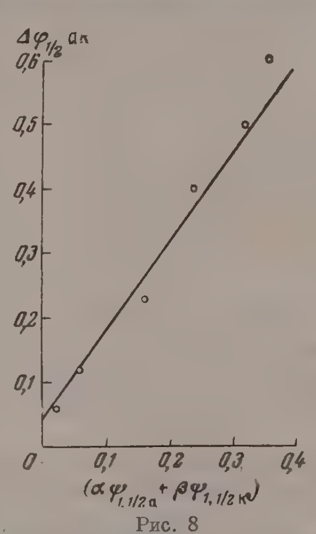


Рис. 8

. 7. Зависимость между анодным и катодным потенциалами полуволн и адсорбонным ψ_1-потенциалом при данном потенциале. Проверка теоретических уравнений (5) и (6)

. 8. Зависимость между разницей анодного и катодного потенциалов полуволн и орбционными ψ_1-потенциалами при соответствующих потенциалахх полуволн. Проверка теоретического уравнения (7)

ческих значений 1,0 и 0,3 по формулам (6) и (5). Мы полагаем, что отонение углового коэффициента прямой от теоретического значения $=1{,}0$ (при $\alpha=\beta=0{,}5$) на графике в кординатах η (катодная поляриза водорода при данной силе тока) и ψ_1(сдвиг максимума электрокапилной кривой) при разных концентрациях в растворе иона тетрабутилония в работах других авторов [3,5] и объясняется как раз тем, в этих работах поляризация и ψ_1-потенциал сравнивались при раз поляризациях.

Особенно большой теоретический интерес, по нашему мнению, имеет факт, что опытный угловой коэффициент (1,1) для анодного потенциала

$-\varphi_{1/2\,a}$, вольты	$\eta_{1/2\,a}$ [1], вольты	$\psi_{1,1/2\,a}$ [2] вольты	$\Gamma_{1/2\,a}\cdot 10^{10}$ [3], моль/см²	Концентрация камфары в долях насыщения	
				вычисленная [4]	опытная [5]
0,75	0,11	0,11	3,8	0,25	0,22
0,70	0,16	0,16	4,7	0,35	0,32
0,65	0,19	0,19	5,3	0,40	0,40
0,60	0,26	0,26	6,3	0,50	0,48
0,50	0,36	0,36	6,8	0,62	0,60

[1] $\eta_{1/2\,a}=\varphi_{1/2\,a}-\varphi_p$; $\varphi_p=-0{,}86$; [2] по формуле (6) $\eta_{1/2\,a}=\psi_{1,1/2a}$ при const a = 0; [3] по графику на рис. 2; [4] по графику на рис. 3; [5] по графику на рис. 6

полуволн в координатах $\eta_{1/2a} - \psi_{1/2a}$, полученный в данной работе (рис. 7), хорошо согласуется с теоретическим коэффициентом (1,0) в формуле (6), так как этот теоретический коэффициент не зависит от каких-либо других величин, выбор численного значения которых допускает некоторый произвол [как это имеет место, например, в формуле (5) для катодной поляризации]. Легко видеть, что это обстоятельство дает возможность вычислять теоретически, не делая поляризационного опыта, анодные потенциалы полуволн для данного металла на амальгамном капельном электроде при разных концентрациях поверхностно-активного вещества, если известен вид графиков рис. 2 и 3, полученных из электрокапиллярных кривых, равновесный потенциал металла, а также ток обмена без поверхностно-активных веществ и коэффициент разряда из каких-либо дополнительных соображений [для вычисления константы в формуле (6)*].

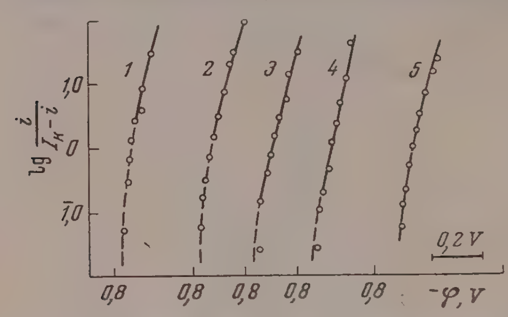


Рис. 9. Катодные волны кадмия в координатах $\lg \frac{i}{I_к - i}$ и $(-\varphi)$ при разных концентрациях камфары в растворе. 1 — 0,20; 2 — 0,30; 3 — 0,65; 4 — 0,90; 5 — 1,00 доли насыщения камфары

Результаты такого расчета по нашим опытным данным приведены в таблице, принимая численное значение константы в формуле (6) равным нулю. При этом практически удобнее задаться величиной потенциала полуволны, а затем вычислить по формуле (6) и графикам на рис. 2 и 3 теоретическое значение концентрации камфары и сравнить его с опытным значением из графика на рис. 6. Как видно из таблицы, получается хорошее согласие вычисленных и опытных значений концентрации камфары.

Из рис. 8 видно, что график в координатах $\Delta\varphi_{1/2\,ак}$ и $(\beta\psi_{1,1/2\,к} + \alpha\psi_{1/2\,а})$ также изображается прямой линией. При этом его угловой коэффициент хорошо согласуется с теоретическим значением $1/\alpha = 1/0,77 = 1,3$ в соответствии с уравнением (7). Следовательно, сложный вид графиков в координатах $(-\varphi_{1/2a}) - c$ — и $\Delta\varphi_{1/2\,ак} - c$ на рис. 6 объясняется тем, что в этой области потенциалов адсорбционный ψ_1-потенциал сложным образом меняется с концентрацией желатины и потенциалом электрода.

Можно было бы пытаться дать и другое теоретическое толкование графикам на рис. 7 и 8. Действительно, прямолинейность графиков на рис. 7 и 8 в сочетании с формулой (1) приводит к эмпирическим соотношениям:

$$\left.\begin{aligned} \eta_{1/2\,к} = k_1 + k_2\,\Gamma^2_{1/2\,к}; \quad \eta_{1/2\,а} = k_3 + k_4\,\Gamma^2_{1/2\,а}; \\ \Delta\varphi_{1/2\,ак} = k_5 + k_6\,(k_7\,\Gamma_{1/2\,к} + \Gamma_{1/2\,а}), \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

При этом, очевидно, в координатах $\eta_{1/2\,к} - \Gamma^2_{1/2\,к}$, $\eta_{1/2\,а} - \Gamma^2_{1/2\,а}$ и $\Delta\varphi_{1/2\,ак}$ — $(k_7\Gamma^2_{1/2\,к} + \Gamma^2_{1/2\,а})$ должны также получаться прямые линии. Таким образом опытные данные, представленные рис. 6, 7 и 8, могут служить, вообще говоря, подтверждением любой теории влияния поверхностно-активных веществ, которая сможет установить влияние поверхностной плотности адсорбированных веществ на анодный и катодный потенциал полуволны в соответствии с формулами (11). Эта зависимость получается из теории замедленного разряда-ионизации [9, 10] в результате подст...

* Константу в формуле (6) можно определить также из поляризационного опыта при одной концентрации камфары.

ювки формулы (1) в формулы (5), (6) и (7). Возможно, что ее можно юлучить и из других теоретических соображений.

Расчет коэффициента ионизации β по формуле (8) дает постоянное значение около 0,30 при разных концентрациях камфары. Расчет β по фор- (уле (8) без учета изменения ψ_1-потенциала ($\psi_{1,\,{}^1/_2 a} = \psi_{1,\,{}^1/_2 k} = \psi_{1,\,p} = \mathrm{const}$) ,ает также приблизительно постоянное значение β при разных концентра- ,иях камфары, равное 0,20. Таким образом расчет β по формуле (8) дает :начение, близкое к значению ,23, найденному из графиков :а рис. 7 и 8, но несколько авышенное. Это расхождение ,ожет быть связано с некото- ,ыми неточностями с вычисле- ,иями ψ_1-потенциала из графи- ов на рис. 2 и 3.

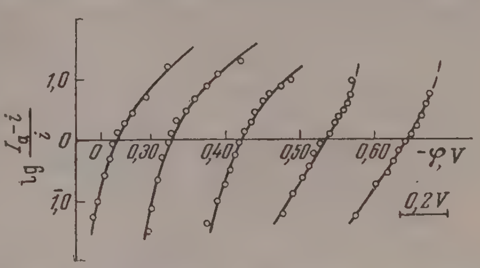


Рис. 10. Анодные волны кадмия в координатах $\lg \frac{I_а - i}{i}$ и $(-\varphi)$ при разных концентрациях камфары в растворе. Кривая *1* — 0,20; *2* — 0,30; *3* — 0,65; *4* — 0,90; *5* — 1,00 доли насыщения камфары

Из теории замедленного раз- ,яда-ионизации без учета из- ,енения ψ_1-потенциала с вели- ,иной потенциала электрода сле- ,ует [10], что графики необра- ,имой катодной и анодной вол- ,ы при достаточно большой по- ,яризации, когда можно пре- ,бречь скоростью обратного ,оцесса, должны изображаться прямыми линиями соответственно в ,ординатах

$$\lg \frac{i}{I_к - i} - (-\varphi) \quad \text{и} \quad \lg \frac{I_а - i}{i} - (-\varphi).$$

На рис. 9 и 10 приведено несколько кривых для катодных и анодных ,лн в этих координатах, вычисленных по нашим опытным данным, при ,зных концентрациях камфары. Из этих рисунков видно, что графики, ,строенные по опытным данным, не являются прямыми линиями, причем ,я анодных волн при больших концентрациях графики искривлены ,обенно сильно.

Можно указать на две причины, вызывающие отклонение графиков ,рис. 9 и 10 от прямолинейности. Первой причиной может являться слиш- ,м малая величина поляризации в некоторых опытах, чтобы можно было ,енебречь скоростью обратного процесса. Минимальная величина катод- ,й поляризации, при которой можно пренебречь скоростью обратного ,оцесса в уравнении (2) с ошибкой меньше 1%, определится, очевидно, ,системы уравнений (считая при этом для простоты $\psi_1 = \psi_{1,\,p} = \mathrm{const}$:

$$\frac{I_к - i}{I_к} e^{\frac{\alpha}{b'}\eta} = 100 \frac{I_а + i}{I_а} e^{-\frac{\beta}{b'}\eta} \quad \text{и} \quad \frac{i}{i_0} = 0{,}99 \frac{I_к - i}{I_к} e^{\frac{\alpha}{b'}\eta}. \qquad (12)$$

,алогичные соотношения можно получить также и для анодной поляри- ,ции. Как видно из рис. 5, эта причина должна иметь более существенное ,чение для катодной поляризации при малых концентрациях камфары. ,сленная оценка этого минимального значения поляризации показывает, , значительная часть опытных точек на кривых *1*, *2* и *3* (рис. 9) не ,овлетворяет условию (11). Эти участки кривых проведены пунктиром ,как видно из рис. 9, являются криволинейными.

Второй причиной, вызывающей отклонение графиков на рис. 9 и 10 от прямолинейности, является изменение ψ_1-потенциала. Эта причина имеет более существенное значение для анодной поляризации при больших концентрациях камфары. Из рис. 10 видно, что как раз для этого случая кривые (*3*, *4* и *5*) являются особенно сильно искривленными. На рис. 11 сопоставлены поляризационные кривые (*1* и *2*) с кривыми поверхностной плотности камфары (*5* и *6*) при двух концентрациях камфары. Пунктирные прямые *3* и *6* изображают теоретические* прямые в координатах $(\varphi_a - \psi_{1,\,a} + \psi_{1,\,p})$ и $\lg \frac{I_a - i}{i}$. Из рис. 11 видно, что при малой концентрации камфары (0,30 доли насыщения) анодная поляризационная кривая *1* расположена в области, где ψ_1-потенциал монотонно увеличивается (кривая *5*). С этим связано постепенное небольшое отклонение кривой *1* от теоретической прямой *3*. Поляризационная кривая *2* при большой концентрации камфары (0,80 доли насыщения) расположена в области, где ψ_1-потенциал проходит через максимум (кривая *6*). Поэтому кривая *2* с из

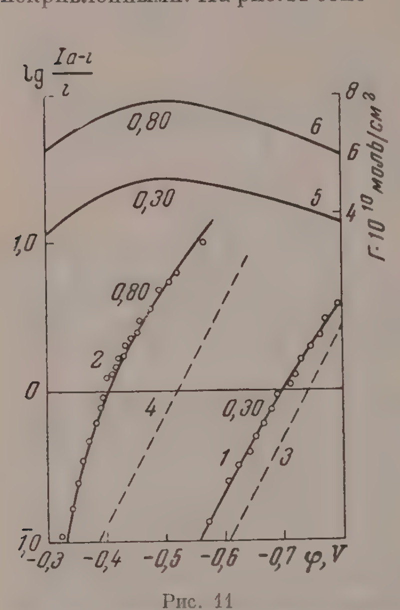


Рис. 11

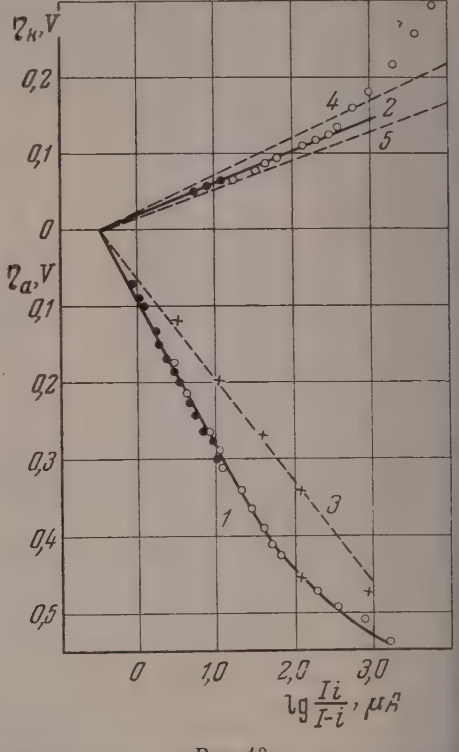


Рис. 12

Рис. 11. Сопоставление анодных волн кадмия на кадмиевом амальгамном капельном электроде и поверхностной плотности камфары на границе ртуть — раствор при двух концентрациях камфары в растворе: 0,30 и 0,80 доли насыщения

Рис. 12. Анодная и катодная волны кадмия на кадмиевом амальгамном капельном электроде в координатах η и $\lg \frac{Ii}{I-i}$ при концентрации камфары 0,85 доли насыщения. Кривые *1* и *2* — опытные кривые; *3* и *4* — с поправкой на изменение ψ_1-потенциала; *5* — теоретическая кривая при $\alpha = 0{,}77$

* Пунктирные прямые *3* и *4* проведены на графике через точки $\varphi_{1/_2a} - \psi_{1,\,^1/_2a} + \psi_{1,p}$ с угловым коэффициентом $b/\beta = 0{,}0296/0{,}23 = 0{,}13$ в соответствии с формулами (3) и (4).

менением потенциала в положительную сторону сначала отклоняется от теоретической прямой, а потом опять приближается к ней, что и приводит к сильному искривлению кривой *2*.

Влияние изменения ψ_1-потенциала на вид поляризационной кривой можно наглядно видеть также при рассмотрении графика в координатах g $\frac{Ii}{I-i}$ и η для катодной и анодной поляризаций (рис. 12).

Из уравнений (3) и (4) следует, что при ψ_1=const графики катодной и нодной поляризационных кривых в этих координатах должны изображаться прямыми линиями, пересечения этих прямых при $\eta = 0$ долж-по давать величину тока обмена, а угловые коэффициенты прямых равны $/\alpha$ и b/β [9, 10]. Из рис. 12 видно, что график анодной поляризации изображается кривой линией, которая только при поляризациях меньше ,3 V может рассматриваться как прямая линия. Из расчетов по формулам 3) и (4) получаем: $i_0 = 0{,}32$ μA, $\alpha = 0{,}70$ и $\beta = 0{,}16$ (при ψ_1 = const). Из формулы (9) получаем значения тока обмена $i_0 = 0{,}05$ μA (полагая $= 0{,}77$, $\beta = 0{,}23$ и ψ_1 = const). Таким образом расчет по формулам 3) и (4) и по формуле (9) дает сильно отличающиеся значения тока обмена, сли не учитывать изменения ψ_1-потенциала с поляризацией.

Из формул (3) и (4) следует, что прямые линии должны получиться на рафике в координатах η' и $\lg\frac{Ii}{I-i}$. После введения поправки на изенение ψ_1-потенциала получим пунктирные прямые *3* и *4*. Соответствующие расчеты по формулам (3) и (4) дают $i_0 = 0{,}32$ μA*, $\alpha = 0{,}64$ и $=0{,}23$, и из формулы (9) получаем i_0=0,20 μA (при α=0,77 и β=0,23), е. при правильном учете изменения ψ_1-потенциала это кажущееся несовпадение вычисленных значений тока обмена в присутствии поверхностно-активных веществ в растворе устраняется.

Таким образом сделанное нами предположение, что причиной влияния камфары на процесс разряда-ионизации кадмия на амальгамном апельном электроде является уменьшение скорости разряда-ионизации уменьшение тока обмена), причем наряду с другими причинами сущестнное значение имеет изменение адсорбционного ψ_1-потенциала, — позляет полуколичественно, а в некоторых случаях даже количественно ъяснить наблюденные нами опытные факты. Это позволяет думать, что в других случаях одной из причин влияния поверхностно-активных ществ молекулярного типа на электродные процессы является изменние адсорбционного ψ_1-потенциала.

ВЫВОДЫ

1. Изучены электрокапиллярные кривые на ртути в растворах с разй концентрацией камфары. Графическим путем рассчитаны кривые висимости поверхностной плотности камфары на границе ртуть — створ от потенциала.

2. Показано, что адсорбционный ψ_1-потенциал меняется пропорционльно квадрату поверхностной плотности камфары на границе ртуть — створ. Предложен метод графического определения адсорбционного потенциала при разных концентрациях поверхностно-активного вества в растворе и при любых потенциалах электрода.

3. При помощи теории замедленного разряда-ионизации выведены ретические уравнения, учитывающие влияние изменения ψ_1-потенциана поляризационные кривые на амальгамном капельном электроде.

---

* Значение тока обмена, найденное графическим методом по пересечению поляриионных прямых при $\eta = 0$ (рис. 12), не меняется при введении поправки на ψ_1-енциал, так как эта поправка стремится к нулю при уменьшении поляризации . формулы (3) и (4)].

4. Изучены поляризационные кривые кадмия на амальгамном капельном электроде при 18 различных концентрациях камфары в растворе. Показано, что опытные графики зависимости анодного и катодного потенциалов полуволн от ψ_1-потенциала при разных концентрациях камфары изображаются прямыми линиями с угловыми коэффициентами 1,1 и 0,30 в соответствии с выведенными теоретическими уравнениями.

5. Показано согласие теории замедленного разряда-ионизации с опытом при рассмотрении ряда других опытных данных по поляризационным кривым. Приведенная работа показывает, что влияние органических веществ молекулярного типа на электродные процессы может быть связано наряду с другими факторами с изменением адсорбционного ψ_1-потенциала.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Свердловск

Поступила
9.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, ДАН 85, 373, 1952.
2. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 23, 209, 221, 1949; 26, 731, 1952 и др.
3. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. В. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1105, 1939.
4. А. П. Мартиросян и Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 27, 851, 1953.
5. Л. В. Ванюкова и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 14, 1620, 1940.
6. Е. П. Андреева, Журн. физ. химии, 29, 699, 1955.
7. А. Г. Стромберг и А. И. Зелянская, Труды Комиссии по анал. химии, 4(7), 5, 1952.
8. А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, 27, 1287, 1953.
9. А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, 29, 409, 1955.
10. А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, 29, 2152, 1955.
11. А. Г. Стромберг и М. С. Гутерман, Журн. физ. химии, 27, 993, 1953.
12. А. Г. Стромберг и Л. С. Загайнова, ДАН, 97, 107, 1954.
13. Л. С. Загайнова, и А. Г. Стромберг, ДАН, 105, 747, 1955.
14. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, Москва, 1952.
15. Справочник химика, I, 859, 1951.
16. J. Bredt, Studie über die räumliche Konfiguration des Camphers und einiger seiner Derivate, Leipzig, 1905; W. Huckel, Lieb, Ann., 455, 123, 1927; Mohr, Journ. Phys. Chem., (2), 98, 315, 1918.
17. И. И. Жуков, Коллоидная химия, 1949, стр. 231.
18. Р. С. Майзлиш, И. П. Твардовский и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 28, 87, 1954.
19. М. А. Герович, ДАН, 105, 1278, 1955.

EFFECT OF CAMPHOR CONCENTRATION ON THE MERCURY ELECTROCAPILLARY CURVE AND ON THE ELECTRODE PROCESSES AT A CADMIUM AMALGAM DROPPING ELECTRODE

A. G. Stromberg* and *L. S. Zagainova

(*Sverdlovsk*)

Summary

A study has been made of the electrocapillary curves of mercury in solutions wit[h] diverse concentrations of camphor. The dependence of the camphor surface density at th[e] mercury-solution interface has been calculated with the aid of a graphical metho[d]. The adsorption potential ψ_1 has been found to change proportionally to the square of th[e]

rface density. A graphical method has been proposed for determining ψ_1 for different ncentrations of the surface active substance in the solution and any given electrode otential.

With the aid of the slow discharge-ionization theory an equation has been derived, king into account the effect of the change in the ψ_1 potential on the polarization at the nalgam dropping electrode.

The polarization curves of cadmium on the amalgam dropping electrode have been ıdied for eighteen different concentrations of camphor. It has been shown that the expe- nental plots of the cathodic and anodic half wave potentials in relation to the ψ_1 po- ıtial at varying camphor concentrations are described by straight lines with slopes of l and 0.30, in conformity with the theoretical equations.

The agreement between the slow discharge-ionization theory and experiment s also been demonstrated on analysis of a number of other experimental results concern- g the polarization curves. The study showed that the effect of molecular type organic mpounds on electrode processes, besides other factors, may be associated with change the adsorption ψ_1 potential.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ СВИНЦА И РАДИЯ МЕЖДУ РАСТВОРОМ И КРИСТАЛЛАМИ НЕИЗОМОРФНЫХ СОЛЕЙ

М. С. Меркулова, С. А. Потапова, Т. С. Шевелкина и В. И. Частухина

При изучении процесса соосаждения радиоэлементов с кристаллическими осадками посторонних веществ было установлено, что, кроме сокристаллизации с образованием истинных или аномальных смешанных кристаллов и процесса поверхностной адсорбции, происходит соосаждение, сопровождающееся образованием внутренне-адсорбционных систем [1]. Такой тип соосаждения наблюдается в том случае, когда осадок макрокомпонента не изоморфен с соответствующим соединением микрокомпонента, но образует близкие по форме кристаллы. Соосаждение радиоэлементов с образованием внутренне-адсорбционных систем, с одной стороны, похоже на процесс истинной сокристаллизации. Оно происходит, даже в случае медленной кристаллизации хорошо образованных кристаллов, и процесс распределения микрокомпонента между твердой и жидкой фазами может быть выражен при помощи коэффициента кристаллизации D. Коэффициент кристаллизации D имеет постоянное значение и не зависит от количества твердой фазы в осадке.

Но, с другой стороны, это явление резко отличается от соосаждения микрокомпонентов с изоморфными осадками и имеет много общего с процессом адсорбции, поскольку захват радиоэлемента твердой фазой сильно зависит от присутствия в растворе легко адсорбируемых посторонних ионов. Радиограммы кристаллов показывают, что распределение радиоэлементов в них происходит только на определенных адсорбирующих плоскостях. Однако в некоторых случаях активные центры адсорбции внутри кристалла располагаются равномерно, что дает на снимке однородное почернение, характерное для истинных смешанных кристаллов. Следовательно, радиографическое исследование недостаточно для отличия внутренне-адсорбционной системы от других видов соосаждения.

При изучении зависимости величины коэффициента кристаллизации от концентра
ции распределяющегося вещества было установлено, что в случае изоморфного соосаж
дения значение D не зависит от концентрации микрокомпонента до тех пор, пока при
сутствие последнего еще не сказывается на составе фаз [2]. В случае образования ан
мальных смешанных кристаллов существует нижняя граница смешиваемости, т. е. ука
занные кристаллы не образуются совсем, когда концентрация одного из компонентов ст
новится очень малой [3]. Следовательно, при соосаждении радиоэлементов с образован
ем аномальных смешанных кристаллов коэффициент кристаллизации D не остается п
стоянным, если изменять в широких пределах концентрацию распределяющегося вещ
ства. При уменьшении последней значение D стремится к нулю. В. Г. Хлопиным было в
сказано предположение, что для внутренне-адсорбционных систем должна существова
обратная, по сравнению с амональными смешанными кристаллами, зависимость м
жду величиной коэффициента кристаллизации D и концентрацией распределяющего
вещества. Если при осаждении кристаллографически сходных солей в некоторых сл
чаях происходит процесс внутренней адсорбции, то при определенной концентрац
микрокомпонента все активные адсорбционные центры внутри кристаллической р
шетки будут заполнены и при дальнейшем увеличении концентрации распределяющ
гося вещества значение D должно падать. Таким образом изучение зависимости вел
чины коэффициента кристаллизации от концентрации распределяющегося вещест
дает еще один способ, позволяющий отличить осаждение с образованием внутрен
адсорбционных систем от соосаждения в виде истинных и аномальных смешанн
кристаллов.

Таблица 1

ависимость коэффициента кристаллизации для ThB и Ra от количества выделенной твердой фазы

(нейтральный раствор)

°C	Система								
	$K_2SO_4 — PbSO_4 — H_2O$			$K_2SO_4 — RaSO_4 — H_2O$			$K_2CrO_4 — PbCrO_4 — H_2O$		
	K_2SO_4 в осадке, %	ThB в осадке, %	D	K_2SO_4 в осадке, %	Ra в осадке, %	D	K_2CrO_4 в осадке, %	ThB в осадке, %	D
25	9,19	68,10	21,2	7,54	60,93	19,2	3,90	33,64	12,5
	12,37	75,58	21,8	8,62	62,25	17,6	6,61	49,08	13,8
	12,70	73,50	19,3	11,70	69,70	17,5	7,45	50,75	12,8
	15,20	77,60	19,6	11,70	72,80	20,1	9,11	54,10	11,9
	16,18	79,28	19,6	15,47	76,88	18,4	12,34	66,25	14,1
	18,20	80,00	18,3	17,60	80,90	19,6	14,20	67,19	12,4
	22,40	86,90	22,8	19,10	79,20	16,7	15,53	70,00	12,9
	26,20	88,60	22,6	20,40	82,41	18,4	19,50	75,04	12,8
		Ср.	20,6		Ср.	18,4		Ср.	12,9
0	6,90	31,23	6,1	8,58	38,57	6,7	6,55	33,16	7,1
	8,45	36,12	6,1	10,72	39,54	5,4	8,50	34,60	5,9
	10,16	41,90	6,3	12,81	49,35	6,6	10,46	42,75	6,5
	12,00	44,15	5,8	16,00	47,17	4,7	12,23	46,10	6,2
	14,75	51,72	6,2	18,25	54,00	5,3	14,09	50,00	6,1
	16,10	54,57	6,3	21,80	62,70	6,0	17,42	61,98	7,7
	21,33	61,00	5,8	26,70	70,00	6,4	20,40	63,88	6,9
		Ср.	6,1		Ср.	5,9		Ср.	6,6

Таблица 2

Зависимость коэффициента кристаллизации для ThB и Ra от количества выделенной твердой фазы

(кислый раствор)

t, °C	Система					
	$K_2SO_4 — PbSO_4 — H_2O$			$K_2SO_4 — RaSO_4—H_2O$		
	K_2SO_4 в осадке, %	ThB в осадке, %	D	K_2SO_4 в осадке, %	Ra в осадке, %	D
25	10,31	64,90	16,2	8,00	60,51	17,6
	14,84	74,56	16,7	10,00	63,90	16,0
	15,08	78,18	19,9	10,90	66,39	16,0
	15,36	76,01	17,7	14,84	72,87	15,2
	16,23	78,00	18,5	20,00	80,49	17,0
	20,14	83,50	19,0	25,15	84,40	16,0
	23,07	84,11	17,4	26,18	84,88	15,5
		Ср.	17,9		Ср.	16,2
100				7,33	27,29	4,8
				9,16	31,51	4,6
				9,80	33,54	4,6
				11,61	39,93	5,1
				12,00	37,10	4,3
				14,70	48,41	5,5
				23,03	60,44	5,1
					Ср.	4,8

Процесс соосаждения радиоэлементов с кристаллическими осадками неизоморфных солей изучен крайне недостаточно. В опытах О. Хана по исследованию явления внутренней адсорбции, которые носят качественный характер, величины коэффициента кристаллизации D отличались почти вдвое. Поэтому прежде всего необходимо было изучить процесс соосаждения микрокомпонентов с осадками неизоморфных солей в условиях точного эксперимента, применяя методику, разработанную В. Г. Хлопиным и его учениками [2].

Нами было изучено распределение изотопа свинца ThB и радия в системах K_2SO_4 — $PbSO_4$ — H_2O и K_2SO_4 — $RaSO_4$ — H_2O. Кристаллы сернокислого свинца и сернокислого бария не изоморфны и не изодиморфны с кристаллами безводного сульфата калия, однако кристаллическая структура сернокислых солей свинца и бария имеет некоторые сходные черты со структурой сульфата калия. Кроме того, была исследована система K_2CrO_4 — $PbCrO_4$ — H_2O, аналогичная системе K_2SO_4 — $PbSO_4$ — H_2O, так как сульфат и хромат калия образуют очень близкие по форме кристаллы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Употреблявшиеся сернокислый и хромовокислый калий тщательно очищались путем многократной перекристаллизации. Из них были приготовлены насыщенные при 25 и 100° С растворы. Дестиллированная вода дважды перегонялась в кварцевом аппарате. Изотоп свинца ThB собирался на золотой пластинке в эманаторе. С пластинки ThB смывался небольшим количеством горячей азотной кислоты (1 : 1). Раствор кислоты выпаривался досуха, после чего к нему прибавлялось несколько миллилитров воды и производилось повторное выпаривание. Полученный таким образом изотоп свинца переводился в насыщенный раствор сульфата и хромата калия. При исследовании распределения радия к исходному насыщенному раствору сульфата калия прибавлялись 1—2 капли титрованного раствора соли радия, полученной из высокопроцентного препарата радия, примесь соли бария в котором не превышала 25%. Изучение распределения ThB и радия между кристаллами и раствором сульфата и хромата калия проводилось при 25° С путем выкристаллизации избытка твердой фазы из пересыщенного раствора, содержащего микрокомпонент; при 100° С путем многократной перекристаллизации активных и неактивных кристаллов в их насыщенном растворе [4]. Кристаллы сернокислого и хромовокислого калия с определенным содержанием микрокомпонента получались выкристаллизацией из пересыщенного раствора, содержащего ThB и радий. К полученным таким образом активным кристаллам сразу же прибавлялся раствор, насыщенный при 100° С, и проводилась перекристаллизация. Часть опытов была проведена в 0,13 и 0,33 N азотной кислоте. Объем жидкой фазы во всех опытах был равен 20 *мл*. Концентрация сернокислого калия в насыщенном растворе определялась путем выпаривания известного количества раствора, высушивания осадка при 110° С и взвешивания его в виде сульфата калия. Точность определения составляла ±0,1%. Содержание хромата калия находилось йодометрическим методом с точностью до ±0,1%. Определение ThB производилось по β-излучению на счетчике Гейгера — Мюллера с точностью ±3%. Содержание радия определялось эманационным методом с точностью ±2%.

Прежде всего нами была проверена скорость установления равновесия на микрокомпонент при распределении ThB и радия между раствором и кристаллами сульфата и хромата калия. Опыты проводились при 100° С. Процент с сернокислого калия в осадке во всех опытах в системе K_2SO_4 — $PbSO_4$ — H_2O равнялся 6,8% и в системе K_2SO_4 — $RaSO_4$ — H_2O — 11, 61%. В системе K_2CrO_4 — $PbCrO_4$ — H_2O содержание хромата калия во всех опытах было 8,7%. Время перекристаллизации менялось от 2 мин. до нескольких часов.

Результаты опытов приведены на рис. 1—3. Полученные кривые показывают, что равновесие устанавливается в течение 10 мин. Через 5 час. перекристаллизации осадка значение коэффициента кристаллизации D не менялось. Та же самая зависимость D от времени перекристаллизации была получена при изучении распределения радия между кристаллами и раствором сульфата калия в 0,33 N HNO_3. Скорость установления равновесия в отношении распределения ThB и радия указывает на адсорбционный характер соосаждения.

Зависимость коэффициента кристаллизации для ThB и радия от количества выделенной в осадок твердой фазы была изучена при 25 и 100°С. Результаты опытов представлены в табл. 1 и 2.

Данные таблиц показывают, что при выделении из раствора, содержащего изотопы свинца и радия, кристаллов неизоморфного сульфата или

ромата калия происходит закономерный захват микрокомпонента твер-й фазой. Распределение изотопов свинца и радия между жидкой и твер-й фазами подчиняется закону, аналогичному закону В. Г. Хлопина. эффициент кристаллизации D имеет постоянное значение и не зависит количества выделенного в осадок сернокислого или хромовокислого лия. Значение коэффициента кристаллизации D при данных условиях ыта (когда образующиеся кристаллы находятся в истинном равнове-

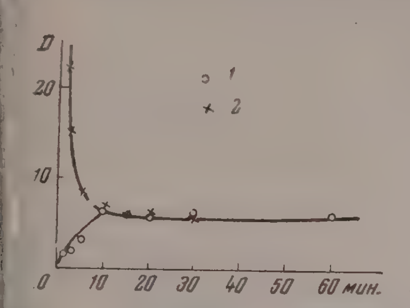


Рис. 1. Установление равновесия при распределении ThB между кристаллами и раствором K_2SO_4: *1* — ThB в растворе; *2* — ThB в кристаллах

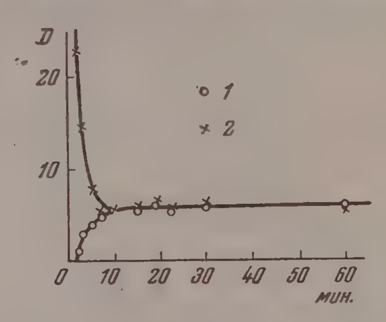


Рис. 2. Установление равновесия при распределении радия между кристаллами и раствором K_2SO_4: *1* — Ra в растворе; *2* — Ra в кристаллах

і с раствором) хорошо воспроизводимо, и это обстоятельство позволяет ределить влияние многовалентных ионов на величину коэффициента исталлизации, а также зависимость его от концентрации распределяю-гося вещества. Средняя величина коэффициента кристаллизации в слой среде (табл. 2) несколько ни-, чем в нейтральном растворе; зможно, что здесь сказывается влия-е концентрации водородных ионов процесс внутренней адсорбции. едует отметить значительный темпе-урный коэффициент величины D для х трех систем.

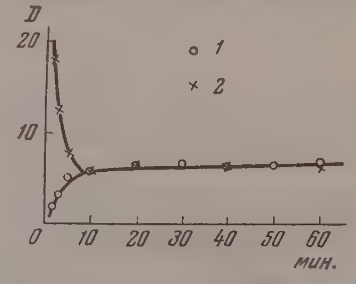


Рис. 3. Установление равновесия при распределении ThB между кристаллами и раствором K_2CrO_4: *1* — ThB в растворе; *2* — ThB в кристаллах

Для определения влияния легко ад-бирующихся ионов на коэффициент исталлизации D к раствору сернокис-о калия добавлялся азотнокислый мут. При проведении опытов был готовлен ряд насыщенных растворов ьфата калия в $0{,}10N$ H_2SO_4 и $0{,}13N$ HNO_3, в которых содержание висмута енялось от $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ до $1{,}5 \cdot 10^{-1}$ *мг/мл* твора. Опыты проводились при 25 и 100° С в тех же условиях, что и в утствие висмута. При изучении влияния многовалентных ионов на ичину коэффициента кристаллизации D в системе $K_2CrO_4 — PbCrO_4 —$ H_2O к раствору хромовокислого калия добавлялось определенное коли-ство азотнокислого алюминия. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что в присутствии многовалентных ионов людается во всех случаях уменьшение значения коэффициента кри-ллизации. При осаждении изотопов свинца и радия с сульфатом калия личение концентрации ионов висмута в растворе до 0,1 *мг* уже пол-тью препятствует переходу микрокомпонентов в твердую фазу. Такое действие оказывает присутствие ионов алюминия в количестве 0,02 *мг* *мл* при соосаждении ThB с кристаллами хромовокислого калия. За-

висимость величины коэффициента кристаллизации D от присутствия в растворе легко адсорбируемых многовалентных ионов свидетельствует о том, что при соосаждении изотопов свинца и радия с кристаллами сернокислого и хромовокислого калия происходит образование внутренне-

Таблица 3

Влияние присутствия многовалентных ионов на величину коэффициента кристаллизации D

Система					
$K_2SO_4 - PbSO_4 - H_2O$ (0,1N H_2SO_4), 25°		$K_2SO_4 - RaSO_4 - H_2O$ (0,13N HNO_3), 100°		$K_2CrO_4—PbCrO_4—H_2O$ (нейтральный раствор), 25°	
Количество Bi, *мг/мл*	D	Количество Bi, *мг/мл*	D	Количество Al, *мг/мл*	D
0	19,6	0	6,3	0	14,7
$2,5\cdot10^{-4}$	16,3	$5,0\cdot10^{-5}$	4,5	$5,0\cdot10^{-5}$	11,3
$5,0\cdot10^{-4}$	11,8	$5,0\cdot10^{-4}$	2,7	$5,0\cdot10^{-4}$	8,1
$2,5\cdot10^{-3}$	8,7	$5,0\cdot10^{-3}$	2,3	$2,0\cdot10^{-3}$	4,2
$5,0\cdot10^{-3}$	1,2	$5,0\cdot10^{-2}$	1,8	$5,0\cdot10^{-3}$	3,4
$5,0\cdot10^{-2}$	0,3	$1,0\cdot10^{-1}$	0	$2,0\cdot10^{-2}$	0
$1,0\cdot10^{-1}$	0	$1,5\cdot10^{-1}$	0	$2,0\cdot10^{-2}$	0

адсорбционных систем. Те же закономерности были получены В. Г. Хло пиным и В. Р. Клокман при изучении распределения радия между распла вом и кристаллами сернокислого калия [5].

Для изучения влияния концентрации распределяющегося веществ на величину коэффициента кристаллизации D был приготовлен ряд на сыщенных растворов сульфата хромата калия с определенны содержанием азотнокислого свин ца. Растворимость сернокисло свинца в насыщенном раствор сульфата калия очень мала, по этому для увеличения концентра ции ионов свинца в растворе част опытов была проведена в 0,13 HNO_3. В системе K_2SO_4 — RaS — H_2O мы пользовались добав кой к радию все возрастающих к личеств ближайшего его химич ского аналога бария. Допусти мость и возможность такой зам ны радия барием показана в раб те В. Г. Хлопина и М. А. Толсто при исследовании системы метил новая синь—азотнокислый ради [6]. Для увеличения растворимости сульфата бария опыты были пров дены в 0,33 N HNO_3. Полученные результаты даны в табл. 4—6.

Таблица 4

Зависимость среднего коэффициента кристаллизации D для ThB в системе $K_2SO_4—PbSO_4—H_2O$ от общей концентрации ионов свинца в растворе

Концентрация изотопов свинца в растворе, *ммоль*	Коэффициент кристаллизации D		
	Нейтральный раствор, 25°	0,13N HNO_3, 25°	0,13N HNO_3, 100°
$5,0\cdot10^{-12}$	21,2	19,4	7,8
$3,9\cdot10^{-8}$	17,2	19,6	6,6
$3,9\cdot10^{-7}$	15,2	15,0	5,6
$3,9\cdot10^{-6}$	9,6	10,4	5,0
$3,9\cdot10^{-5}$		8,0	4,4
$3,9\cdot10^{-4}$		6,8	3,5
$3,9\cdot10^{-3}$		4,4	2,7
$3,9\cdot10^{-2}$			2,3

Как видно из таблиц при увеличении концентрации распределяющ гося вещества значение коэффициента кристаллизации падает. Наприме в системе K_2SO_4 — $RaSO_4$ — H_2O при увеличении концентрации ион радия и бария в растворе от $5\cdot10^{-11}$ до $8,7\cdot10^{-7}$ *ммоль* величина коэ фициента кристаллизации уменьшается от 18,6 до 1,9. При изучении зав сисмости коэффициента кристаллизации D от концентрации распределя щегося вещества в системе K_2CrO_4 — $PbCrO_4$ — H_2O не удается увел

Таблица 5

Зависимость среднего коэффициента кристаллизации D для радия в системе K_2SO_4 — $RaSO_4$ — H_2O от общей концентрации ионов Ra^{2+} и Ba^{2+} в растворе

Концентрация ионов радия и бария, *ммоль*	Коэффициент кристаллизации, D	Концентрация ионов радия и бария, *ммоль*	Коэффициент кристаллизации, D
25°		100°	
$5{,}0\cdot10^{-11}$	18,6	$5{,}0\cdot10^{-11}$	5,7
$4{,}3\cdot10^{-9}$	14,1	$5{,}0\cdot10^{-9}$	3,0
$4{,}3\cdot10^{-8}$	10,5	$1{,}0\cdot10^{-8}$	2,1
$8{,}7\cdot10^{-8}$	6,6	$5{,}0\cdot10^{-8}$	1,2
$4{,}3\cdot10^{-7}$	3,7	$1{,}0\cdot10^{-7}$	0,9
$8{,}7\cdot10^{-7}$	1,9	$5{,}0\cdot10^{-7}$	0,6

ть содержание ионов свинца в растворе в значительной степени. Одко в пределах возможных концентраций свинца в растворе от $7\cdot10^{-12}$ $4\cdot10^{-11}$ *ммоль* наблюдается уменьшение величины D, как видно из бл. 6. Эта особенность подтверждает предположение В. Г. Хлопина, о при соосаждении с образованием утренне-адсорбционных систем при ределенной концентрации радиоэлента имеет место заполнение активх адсорбционных центров; поэтому и увеличении концентрации распреляющего вещества дальнейшего зата микрокомпонента твердой фазой происходит, и величина коэффицига кристаллизации уменьшается. Ес продолжать увеличивать концентраю распределяющегося вещества в створе, то наблюдается резкое увеление коэффициента кристаллизации. следнее обстоятельство объясняется , что в данном случае на явление орбции налагается еще явление соисталлизации изотопов свинца и радия с выделившимися дополнительно тожными количествами твердой фазы в виде $PbSO_4$ (или $K_2[Pb(SO_4)_3]$), O_4 и $PbCrO_4$ вследствие достижения произведения растворимости х солей. Аналогичное явление наблюдалось при изучении адсорбции ия на сернокислом свинце в присутствии красителя понсо-4R [7].

Таблица 6

Зависимость среднего коэффициента кристаллизации D для ThB в системе K_2CrO_4 — $PbCrO_4$ — H_2O от общей концентрации изотопов свинца в растворе при 25°

Концентрация ионов свинца в растворе, *ммоль*	Коэффициент кристаллизации D
$1\cdot10^{-12}$	13,8
$7\cdot10^{-12}$	10,6
$1\cdot10^{-11}$	5,4
$4\cdot10^{-11}$	2,2

ВЫВОДЫ

1. Изучено распределение изотопа свинца ThB между кристаллами аствором сульфата и хромата калия и распределение радия между сталлами и раствором сернокислого калия при 25 и 100°С.

2. При выделении из раствора в присутствии изотопов свинца и радия сталлов сернокислого и хромовокислого калия происходит закономер- захват микрокомпонента твердой фазой. Распределение изотопов ица и радия между жидкой и твердой фазами подчиняется закону, логичному закону В. Г. Хлопина; коэффициент кристаллизации D ет постоянное значение.

3. Скорость установления равновесия при распределении ThB и Ra ду кристаллами и раствором сульфата и хромата калия равна 7—10 ., что указывает на адсорбционный характер распределения.

4. Присутствие в растворе небольших количеств многовалентных ио- висмута и алюминия сильно уменьшает величину коэффициента сталлизации D. Увеличение концентрации ионов висмута до 0,1 *мг*

и ионов алюминия до 0.02 *мг* полностью препятствует переходу изотопов свинца и радия в кристаллы сульфата и хромата калия.

5. При распределении изотопов свинца и радия между кристаллами и раствором неизоморфных солей в некоторых случаях происходит образование внутренне-адсорбционных систем.

6. Изучение зависимости величины коэффициента кристаллизации D от концентрации распределяющегося вещества может служить методом, позволяющим отличить соосаждение с образованием внутренне-адсорбционных систем от соосаждения изоморфных и аномальных смешанных кристаллов.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 24.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Хан, Прикладная радиохимия. Гостехиздат, 1947, стр. 120; М. С. Меркулова, В. И. Частухина, Л. Н. Бурцева, ДАН, **102**, стр. 1167, 1955; М. С. Меркулова, С. А. Потапова, ДАН, **103**, стр. 643, 1955.
2. В. Г. Хлопин, Труды Радиевого института, 4, 34, 1938; В. Г. Хлопин и М. С. Меркулова, Радиохимия, Изд-во Московского университета, Сб. работ, 1952, стр. 115.
3. В. Г. Хлопин и Б. А. Никитин, Zs. phys. Chem., **145**, 137, 1929; Э. М. Иоффе и Б. А. Никитин, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 1943; В. Г. Хлопин и М. С. Меркулова, ДАН, **65**, 861, 1949; **71**, 689, 1950.
4. М. С. Меркулова, Т. С. Шевелкина, ДАН, **103**, стр. 457, 1955.
5. В. Р. Клокман и В. Г. Хлопин, ДАН, **65**, 33, 1949.
6. В. Г. Хлопин и М. А. Толстая, Журн. физ. химии, **14**, 941, 194
7. В. Г. Хлопин и М. С. Меркулова, Изв. АН СССР, ОХН № 5, 46 1949.

LEAD AND RADIUM ISOTOPE DISTRIBITION BETWEEN SOLUTIONS AND CRYSTALS OF NON-ISOMORPHOUS SALTS

M. S. Merkulova, S. A. Potapova, T. E. Shevelkina, V. I. Chastukhina

Summary

An investigation has been made of the co-precipitation of radioelements and non-isomorphous salts. The following systems were studied: K_2SO_4— $PbSO_4$— H_2O, K_2SO_4— $RaSO_4$— H_2O and K_2CrO_4— $PbCrO_4$— H_2O. The experiments showed that when potassium chromate and potassium sulfate crystals precipitate from solution in the presence of lead or radium ions a certain regularity exists in the capture of the microcomponent by the solid phase. The distribution of the lead or radium ions between the liquid and solid phases follows an expression similar to V. G. Khlopin's law, the crystallization coefficient D having a constant value. The equilibrium distribution of ThB and Ra between the crystals and the potassium sulfate and potassium chromate solutions is established in 7—10 minutes, indicating that the distribution has the character of adsorption. The coefficient D is markedly reduced in value by the presence in the solution of small quantitities of bismuth and aluminum ions. An increase of the bismuth ion concentration up to 0.1 *mg ml* or the aluminum ion concentration up to 0.02 *mg ml* completely stops the transition of the radium or lead ions to the potassium sulfate or chromate crystals.

The results obtained show that in the distribution of lead and radium isotopes between the crystals and solutions of non-isomorphous salts an internal adsorption system is formed in a number of cases. A study of the dependence of the D coefficient on the concentration of the distributed substance may serve as a method for distinguishing between co-precipitation with the formation of internal adsorption systems from the co-precipitation of isomorphous or anomalously mixed crystals.

ГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР СГОРАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

П. Г. Маслов

Знание равновесного состава и температуры смеси, полученной в ре-
льтате сжигания какого-либо вещества, имеет весьма важное значение
ля выбора топлива и материала аппаратуры, при расчете технических
рактеристик всевозможных двигателей в металлургии и т. п. [1—6].

Существуют различные методы расчета процессов горения [2, 4, 5, 7, 8]. В основ-
м, все они отличаются друг от друга лишь способом решения соответствующих сис-
м нелинейных уравнений методом утомительных итераций.

Авторы статьи [8] развили метод расчета процессов сгорания, отличающийся от
шеуказанных методов значительной простотой и эффективностью. Опираясь на этот
тод, А. А. Клочихин совместно с автором [9] предложили сравнительно простой спо-
б расчета тепловых процессов при высоких температурах для водородно-кислородных
есей с избытком водорода.

В настоящей работе предложен графический метод расчета температур сгорания
ганических соединений. Все рассуждения относятся к сгоранию в открытом сосуде
редположении адиабатичности процесса. Однако развитый графический метод в прин
пе будет справедлив также для взрывов в закрытых сосудах.

Известно [10, 11], что термодинамические и некоторые другие физические свойства
дставителей гомологических рядов органических соединений аддитивны по мети-
ловым группам CH_2 линейной цепочки С — С — С—... молекул. Существенно под-
кнуть, что здесь термин «аддитивность» понимается несколько шире, чем это обычно,
менно в нашем понимании[10].

Разумно ожидать, что температуры сгорания органических соединений,
надлежащих к одному гомологическому ряду, также обладают свой-
ом аддитивности. В самом деле, при сгорании должно выполняться
авнение энергетического баланса

$$\Delta Q - \Delta Q_{\text{дисс}} = \Delta Q_{\text{нагр}}, \tag{1}$$

ΔQ — теплота реакции, $\Delta Q_{\text{дисс}}$ — ее доля, идущая на частичную дис-
пацию продуктов горения и $\Delta Q_{\text{нагр}}$ — часть теплоты, расходуемая на
ревание равновесной смеси после сгорания и диссоциации от 298,16°
искомой температуры сгорания T. При сгорании органического со-
нения в открытом сосуде при $p_0 = 1$ *атм* уравнение (1) запишется так

$$-\Delta H = -\sum_{i=1}^{n} H_{D_i} m_i - \Delta H^0_{(298)\,(\text{обр})} = \sum \Delta_k^T n_k = R, \tag{1'}$$

ъ H_{D_i} — энергия диссоциации 1 моля i-го компонента смеси, m_i — ко-
ество диссоцированных молей i-го компонента, $-\Delta H^0_{(298,16)\,(\text{обр})}$ — тепло-
образования сжигаемого органического соединения или смеси, Δ_k^T —
юта, необходимая для нагревания 1 моля компонента k от 298,16°
искомой температуры T, n_k — количество молей k-го компонента
авновесной смеси после диссоциации. Вместе с тем известно, что теп-
ı образования органических соединений, принадлежащих к одному
ологическому ряду, аддитивны по метиленовым группам [10, 12].

Например, теплоты образования газообразных $н$-алканов в стандартном состоянии определяются по единой формуле:

$$-\Delta H^0_{\text{обр (г) (298)}} = (10410 + 4926n) \textit{ кал/моль}, \quad (2)$$

газообразных $н$-алкенов по соотношению:

$$-\Delta H^0_{\text{обр (г) (298)}} = (-19102 + 4926n) \textit{ кал/моль}, \quad (3)$$

газообразных $н$-алкинов по формуле:

$$-\Delta H^0_{\text{обр (г) (298)}} = (-59102 + 4926n) \textit{ кал/моль} \quad (4)$$

и т. д. Это наводит на мысль, что остальные члены уравнений (1) и (1') будут аддитивны по метиленовым группам CH_2. Очевидно, если такое положение будет иметь место, например, для $н$-алканов, то тогда автоматически можно утверждать это и для других гомологических рядов соединений.

Для уверенности в этом в настоящей работе методом автора [8] произведен расчет процесса сгорания для четырех представителей газообразных $н$-алканов C_nH_{2n+2}, $н$-алкенов C_nH_{2n} и $н$-алкинов C_nH_{2n-2}, содержащих в молекулах 7, 8, 9 и 10 атомов углерода, соответственно. Поскольку для указанных классов температура сгорания лежит в интервале: $2000° < T < 2400°$ K, то расчет равновесного состава выполнен при 2000, 2100, 2200, 2300 и 2400° K. Итоги расчета сведены в табл. 1, 2. В табл. 1 в калориях представлены численные значения левой $(-\Delta H)$ и правой $(R = \Sigma\Delta_k^T n_k)$ частей уравнения энергетического баланса (1') для каждого из выбранных представителей $н$-алканов, $н$-алкенов и $н$-алкинов при указанных выше температурах. Из анализа данных табл. 1 нетрудно установить, что как $-\Delta H$, так и $R = \sum\limits_k \Delta_k^T n_k$, т. е. части уравнения (1'), аддитивны по метиленовым группам CH_2. Например, при температуре 2100° K обе части этого равенства (1') для всех представителей $н$-алканов с числом атомов углерода $n \geqslant 3$ определяются по общим формулам:

$$-\Delta H^{2100} = (45630 + 142598\, n) \textit{ кал}, \quad (5)$$

$$R = \sum_k \Delta_k^T n_k = (45610 + 122621\, n) \textit{ кал}, \quad (6)$$

аналогичное положение для других температур и других гомологических рядов органических соединений. В табл. 2 сведены единые общие формулы

Таблица 1

T, °K	$-\Delta H_7$	ΣH_7	$-\Delta H_8$	ΣH_8	$-\Delta H_9$	ΣH_9	$-\Delta H_{10}$	ΣH_{10}
2000	1056113	847188	1200408	962127	1344708	1077066	1488998	1192005
2100	1043816	903957	1186414	1026578	1329012	1149199	1471610	1271820
2200	1025728	957442	1165862	1087334	1305996	1217226	1446130	1347118
2300	1000293	1014913	1136788	1152568	1273283	1290223	1409778	1427878
2400								
2000	1029206	804555	1173501	919494	1317796	1034433	1462091	1149372
2100	1017456	858340	1160054	980961	1302652	1103582	1445250	1226203
2200	1000708	909249	1140842	1039141	1280976	1169033	1421110	1298925
2300	975750	963613	1112245	1101263	1248740	1238923	1385235	1376578
2400	947705	1015087	1080165	1160094	1212625	1305101	1345085	1450108
2000	1011491	762118	1155786	877057	1300081	991996	1444376	1106935
2100	1000244	813266	1142842	935887	1285440	1058508	1428038	1181129
2200	984349	860989	1124483	990881	1264617	1120773	1404751	1250665
2300	960995	912280	1097490	1049935	1233985	1187580	1370480	1325245
2400	932395	970051	1064855	1115058	1197315	1260065	1329775	1405072

Таблица 2

	$-\Delta H^{\circ}_{298,16}$ *кал/моль*	ΣH^{T}_{298}	Δ
		2000°K	
Алканы	46048+144295*n*	42615+114939*n*	3433+29356*n*
Алкены	19141+144295*n*	—18+114939*n*	19159+29356*n*
Алкины	1426+144295*n*	—42455+144939*n*	43881+29356*n*
		2100°K	
Алканы	45630+142598*n*	45610+122621*n*	20+19977*n*
Алкены	19270+142598*n*	—7+122621*n*	19277+19977*n*
Алкины	2058+142598*n*	—45081+122621*n*	47132+19977*n*
		2200°K	
Алканы	44790+140134*n*	48198+129892*n*	—3408+10242*n*
Алкены	+19770+140134*n*	5+129892*n*	19765+10242*n*
Алкины	3411+140134*n*	—48255+129892*n*	51666+10242*n*
		2300°K	
Алканы	44828+136495*n*	51328+137655*n*	—6500—1160*n*
Алкены	20285+136495*n*	28+137655*n*	20257—1160*n*
Алкины	5530+136495*n*	—51305+137655*n*	56895—1160*n*
		2400°K	
Алканы			
Алкены	19620+132460*n*	—58998+145007*n*	19620—12547*n*
Алкины	5175+132460*n*	—44998+145007*n*	50173—12547*n*

которым определяются левая и правая части уравнения энергетичего баланса при 2000, 2100, 2300 и 2400°K. Кроме того, там же даны щие формулы для разности левой и правой частей этого уравнения Δ и тех же температурах для указанных гомологических рядов органиских соединений.

Таким же образом легко получить аналогичные соотношения дляках-либо иных интересующих гомологических рядов органических соинений. Интересно подчеркнуть, что доли величин— ΔH и $\Sigma\Delta^{T}_{k} n_k$, иходящиеся на каждую из метиленовых групп CH_2, при фиксированных инаковых внешних условиях различны по величине, но одинаковы для ех соединений, независимо от их принадлежности к гомологическому ду (табл. 2).

Нам также представляется очевидным, что подобные закономерности еют место и при сгорании сложных смесей из органических соединей в любом процентном соотношении друг к другу, например нефти ее продуктов и пр.

Это позволяет чрезвычайно сильно упростить всю задачу расчета тепвых процессов при сгорании и взрывах как отдельных индивидуальх органических соединений, так и их смесей — нефти, масел, различго сорта горючего и пр. Прежде всего установленное свойство аддизности компонентов уравнения (1′) по метиленовым группам дает возжность развить весьма простой и одновременно достаточно точный афический метод определения температур сгорания самых различных ганических соединений в той или иной фазе. Покажем это на примере лканов, *н*-алекнов и *н*-алкинов. По формулам табл. 2 или непосредзенно по данным табл. 1 нетрудно построить зависимости левой ($-\Delta H$) правой ($\Sigma\Delta^{T}_{k} n_k$) частей уравнения (1′) от температуры T для *н*-гептана, ктана, *н*-нонана и *н*-декана, а также для соответствующих предста-

вителей *н*-алкенов и *н*-алкинов. На рисунке кривые 1_7, 1_8, 1_9, и 1_{10} изображают зависимости $-\Delta H = f_1(T)$ — для *н*-гептана, *н*-октана, *н*-нонана и *н*-декана. Кривые 2_7, 2_8, 2_9 и 2_{10} для *н*-гептена, *н*-октена, *н*-нонена и *н*-децена, кривые 3_7, 3_8, 3_9, 3_{10} — для *н*-гептина, *н*-октина, *н*-нонина и *н*-децина, соответственно. На том же рисунке, зависимость $R = f_2(T)$ представлена кривыми $1'_7$, $1'_8$, $1'_9$ и $1'_{10}$ — для указанных выше членов *н*-алканов, кривыми $2'_7$, $2'_8$, $2'_9$ и $2'_{10}$ — для соответствующих членов *н*-алкенов и кривые $3'_7$, $3'_8$, $3'_9$ и $3'_{10}$ — для соответствующих представителей *н*-алкинов. По оси абсцисс отложена температура T°К, по оси ординат — ΔH или R в *ккал*, точки a_7, a_8, a_9 и a_{10} — пересечения кривых 1_7, и $1'_7$, 1_8 и $1'_8$, 1_9, и $1'_9$, 1_{10} и $1'_{10}$ отвечают случаю выполнения уравнения энергетического баланса (1′) для газообразных *н*-гептана и *н*-октана, *н*-нонана и *н*-декана, соответственно. Из указанных точек, опустив нормали на ось абсцисс, на последней легко найдем искомые максимальные температуры сгорания для газообразных гептана, октана, нонана и декана; они равны 2282, 2283, 2284 и 2285° К, соответственно. Аналогично из точек b_7, b_8, b_9 и b_{10} пересечения кривых 2_7 и $2'_7$, 2_8 и $2'_8$ 2_9 и $2'_9$ 2_{10} и $2'_{10}$, опустив нормали на ось абсцисс, без труда определим температуры сгорания *н*-гептена и *н*-октена, *н*-нонена и *н*-децена, а именно 2317, 2314, 2311 и 2308°К, соответственно. Точно так же из точек, c_7, c_8, c_9 и c_{10} пересечения кривых 3_7 и $3'_7$, 3_8 и $3'_8$, 3_9 и $3'_9$ и 3_{10} и $3'_{10}$ восстановив нормали к оси абсцисс, находим максимальные температуры сгорания 2360, 2353, 2346 и 2390°К в открытых сосудах при $p_0 = 1$*атм* для *н*-гептина, *н*-октина, *н*-нонина и *н*-децина, соответственно.

Очевидно, пользуясь общими формулами табл. 2, кривые, зависимостей левой и правой частей уравнения (1′) легко построить для любого из представителей газообразных *н*-алканов, *н*-алкенов и *н*-алкинов и по их пересечению легко найти соответствующую температуру сгорания.

Для определения температуры сгорания членов ряда достаточно иметь соответствующие кривые зависимостей: $-\Delta H = f_1(T)$ и $R = f_2(T)$ лишь для двух представителей одного из гомологических рядов органических соединений, например для гептана и октана класса *н*-алканов и для одного из членов остальных гомологических рядов сходственного строения. Такая возможность вытекает из нашего общего метода [10, 11], поскольку, как показано выше (см. табл. 2), левая и правая части равенства (1′) аддитивны по метиленовым группам. Пусть на рисунке в качестве таких основных являются кривые 1_7 и $1'_7$, и 1_8 и $1'_8$ для *н*-гептана и *н*-октана и кривые 2_7 и $2'_7$ и 3_7 и $3'_7$ для *н*-гептена и *н*-гептина, соответственно. Тогда, в согласии с нашим методом [8], отрезки нормалей к оси абсцисс, заключенные между кривыми 1_7 и 1_8, а также между $1'_7$ и $1'_8$, представляют собой доли — ΔH и R, т. е. левой и правой частей равенства (1′), соответственно, приходящиеся при фиксированной температуре на каждую из метиленовых групп CH_2 цепочки C—C—C— в молекулах. Если не принимать во внимание первых двух-трех членов, эти доли, при заданных внешних условиях, будут одинаковыми для всех представителей различных гомологических рядов сходственного строения независимо от их принадлежности к гомологическому ряду [10, 11].

Покажем, как в этом последнем случае графически определить, например, температуру сгорания газообразного *н*-ундецина. Восстановив нормали к оси абсцисс в точках, отвечающих 2000, 2100, 2200, 2300 и 2400°К. Из точек пересечения нормалей с кривой 3_7 для *н*-гептина вверх по нормалям откладываем четыре раза отрезки q_1q_2, q_3q_4, q_5q_6, q_7q_8, q_9q… соответствующих нормалей, заключенные между кривыми 1_7 и 1_8; по точкам r_1, r_2, r_3, r_4 и r_5 строим график зависимости $-\Delta H = f_1(T)$. Аналогичным способом из точек пересечения нормалей с кривой $3'_7$ отклады…

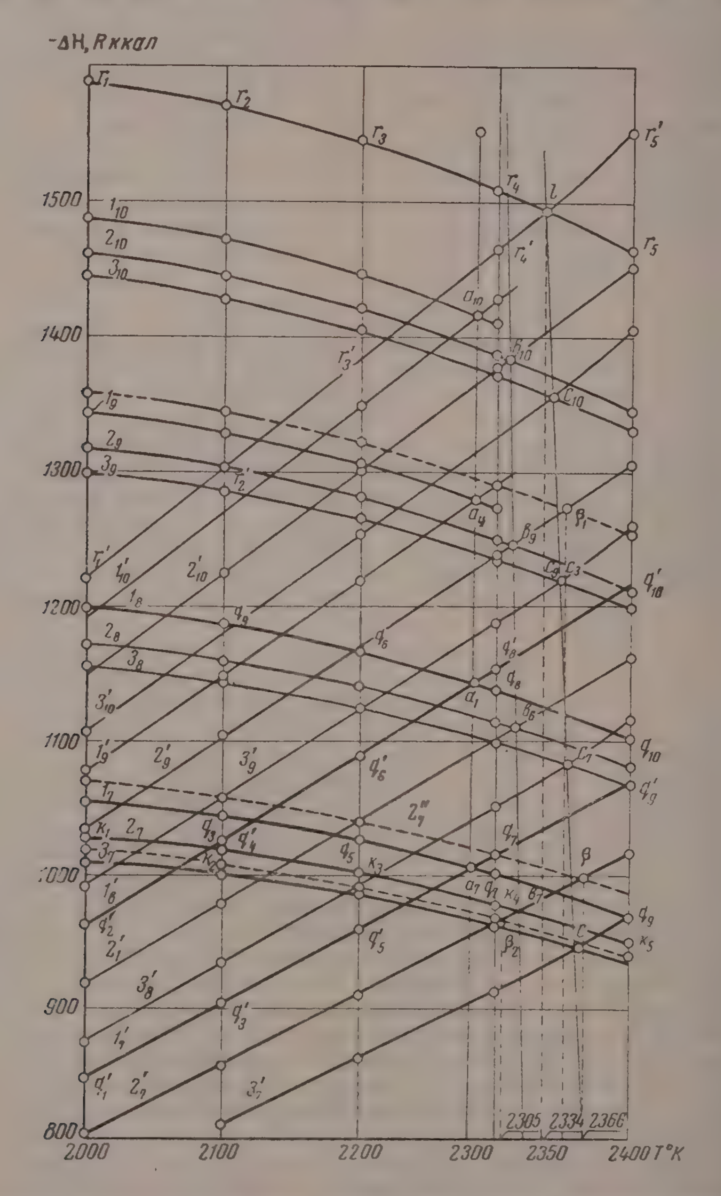
аем отрезки $q_1'q_2'$, $q_3'q_4'$, $q_5'q_6'$, $q_7'q_8'$ и $q_9'q_{10}'$ нормалей, заключенные меж-у графиками $1_7'$ и $1_8'$, вверх по ним четыре раза и по полученным точ-ам r_1', r_2', r_3', r_4' и r_5' строим зависимость $R = f_2(T)$. Наконец, из очки l пересечения построенных кривых 3_{11} и $3_{11}'$ восстановив нормаль оси абсцисс, на последней отсчитываем искомую температуру $T = 2334°$ K сгорания газообразного *н*-ундецина. Таким же путем опреде-ются максимальные температуры сгорания других органических соеди-нений для *н*-алкинов, *н*-алкенов, *н*-алканов или для иных гомологиче-ских рядов газообразных соединений сходственного строения; конечно, в оследнем случае необходимо для одного из достаточно удаленных от ачала ряда представителей интересующего класса нашим методом [8] роизвести расчет равновесного состава конечной смеси после сгорания ри температурах 2000, 2100, 2200, 2300 и 2400° K и, возможно, еще ля 2500° K и затем для этого представителя построить кривые зависи-мостей.

$$-\Delta H = f_1(T) \text{ и } R = f_2(T).$$

Интересно, что по кривым рисунка представляется возможность край-просто определять равновесный состав конечной смеси после сгорания ее температуру для членов всех тех газообразных гомологических ря-в, химические формулы которых такие же, как и для указанных выше ассов. В самом деле, изоуглеродные представители, например, *н*-ал-лциклопентанов, *н*-алкилциклогексанов и еще ряда других классов ганических соединений, имеют одинаковые химические формулы с соот-тствующими представителями *н*-алкенов, т. е. C_nH_{2n}. Поэтому в одном ле любого изоуглеродного представителя подобных гомологических дов содержатся одинаковые количества атомов углерода $C(n)$ и водо-да $H(2n)$. Таким образом при сгорании 1 моля любого из таких изоугле-дных соединений C_nH_{2n} образуется n молей CO_2 и n молей H_2O, для жигания требуются одинаковые количества кислорода. Следовательно, согласии с нашим методом [8], для всех подобных изоуглеродных чле-в будут одинаковыми также и степени диссоциации: x для CO_2 и y, z, τ для H_2O, а также правые части уравнения (1′). Отсюда, если извест-степени диссоциации x, y, z, t и τ, например, для *н*-алкенов, то при оди-ковых условиях сгорания тем самым они будут известны и для всех динений с химической формулой $C_n H_{2n}$. Аналогичное положение име-место для изоуглеродных соединений с химической формулой C_nH_{2n+2}. д. С учетом вышеизложенного, уравнения (1′) при одинаковых усло-ях сгорания будут общими для всех изоуглеродных соединений, имею-х одинаковые химические формулы, например, C_nH_{2n-2} или типа ал-ов C_nH_{2n} и т. д. Существенно подчеркнуть, что это будет иметь местоависимо от фазы соединения. Они отличаются друг от друга лишь чле-ии — $\Delta H^0_{298,16}$, т. е. теплотами образования, которые, очевидно, жны быть различными как для различных представителей, так и для личных фаз одного соединения. Вместе с тем, как известно [13, 12], лоты образования — $\Delta H_{298,16}$ практически всех членов данного гомо-ического ряда соединений в одинаковой фазе определяются по форму-типа (2) — (4); для различных гомологических рядов органических динений подобные формулы отличаются лишь первыми членами пра-частей [см. формулы (2) — (4)]. Таким образом, от кривых зависи-тей левой части уравнений (1′) для одного из представителей, например, кенов, легко перейти к графикам соответствующих зависимостей изоуглеродных соединений других гомологических рядов с такой же ической формулой, а именно для нашего случая с C_nH_{2n}. Пусть теп-ы образования для представителей интересующего гомологического с химической формулой C_nH_{2n} определяются общим соотношением (2) — (4), т. е.

$$\Delta H^0_{298,16} = h_1 + h_2 n, \tag{7}$$

где n — число атомов углерода, или число метиленовых групп в линейной углеродной цепочке; в случае алкилциклоалканов и пр. $n = z$ [10]. Если при этом окажется, что $h_1 > -19{,}120$ *ккал* на δ *ккал* [см. формулу (3)], то кривые зависимости $-\Delta H = f_1(T)$ для представителей интере



сующего гомологического ряда будут выше соответствующих кривых членов газообразных алкенов на δ. Следовательно, при его построе для орагнического соединения, содержащего, например, $z = 7$ мети новых групп в цепочке C — C — C —.... достаточно от точек k_1, k_2, k_4 и k_5, отвечающих температурам 2000, 2100, 2200, 2300 и 2400°K, кривой 2_7 (см. рисунок) отложить вверх по нормали отрезок, численно р ный δ, и полученные точки соединить кривой. Затем из точки ее пере

ния с кривой $2'_7$, опустив нормаль на ось абсцисс, легко найти макси-льную температуру сгорания соединения. Если же h_1 будет меньше — 120 *ккал* на δ, кривая $-\Delta H = f_1(T)$ лежит ниже соответствующей ивой для *н*-алкенов. Для иллюстрации найдем температуру сгорания зообразного *н*-гептилциклопентана и *н*-нонилциклопентана, определяю-ихся общей химической формулой типа C_nH_{2n}. Известно [12], что стан-ртная теплота образования газообразных *н*-алкилциклопентанов опре-ляется общей формулой

$$-\Delta H^0_{298,16} = (20514 + 4926)\ ккал/моль. \quad (8)$$

ычитая почленно из равенства (8) соотношение (3) для *н*-алкенов, легко лучить для δ значение 09,616 *ккал/моль*. Отложив величину $\delta = 39{,}616$ *ал/моль*, один раз от точек k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 кривой 2_7 вверх по нормалям, вечающим 2000, 2100, 2200, 2300 и 2400°K, легко построить зависи-сть $-\Delta H = f_1(T)$ для *н*-гептилциклопентана. Затем из точки β пересе-ния построенной кривой с графиком $2'_7$ восстановив нормаль к оси абцисс, ходим температуру сгорания: $T = 2366$°K для газообразного *н*-гептилцик-пентана. Для определения температуры сгорания *н*-нонилциклопентана едует из точек пересечения нормалей к оси абсцисс, отвечающих 2000, 00, 2200, 2300 и 2400°K, с кривой $2''_7$ вверх по нормалям отложить по а раза отрезки q_1q_2, q_3q_4, q_5q_6, q_7q_8 и q_9q_{10}, заключенные между кривыми и 1_8 (рисунок); затем через полученные точки надо провести кривую $2''_9$; конец, из точки пересечения β_1 кривой $2''_9$ с $2'_9$, восставив перпен-куляр к оси абсцисс, легко определить искомую температуру сгорания зообразного *н*-нонилциклопентана; она равна 2350°K. Аналогичным разом поступают в других случаях.

Наконец, покажем, как по кривым рисунка находить максимальные мпературы сгорания жидких и твердых органических соединений. Для ой цели достаточно ограничиться определением температуры сгорания я жидких органических соединений, например жидких *н*-алкенов, к как способ нахождения температуры сгорания для твердых соеди-ний аналогичен случаю с жидкими соединениями. Из нашей работы 3] известно, что теплоты образования при 25°C для жидких *н*-алкенов ходятся по единой формуле:

$$-\Delta H_{298,16} = (-17332 + 6106\,z)\ кал/моль; \quad (9)$$

есь z равно числу n атомов углерода в молекуле, совпадающем с числом тиленовых групп CH_2 в цепи C—C—... Очевидно, что теплоты образо-ния жидких соединений больше теплот образования тех же веществ паровой фазе на величину теплоты испарения q_0. Общую формулу для следней при 298,16°K в случае *н*-алкенов легко получить путем почлен-го вычитания соотношения (3) из выражения (9); нетрудно убедиться, о формула для q_0 *н*-алкенов при 298,16°K имеет вид [13]:

$$q_0 = (1788 + 1180\,n)\ кал/моль. \quad (10)$$

к, по формуле (10) для *н*-гептена теплота испарения $q_0 = 10{,}048$ *ккал/моль* я *н*-октена $q_0 = 11{,}228$ *ккал/моль* и т. д. Следовательно, кривые висимости левой части уравнения (1′), т. е. $-\Delta H = f_1(T)$, для жидких алкенов параллельны соответствующим кривым 2_7, 2_8 и т. д. газообраз-іх *н*-алкенов, причем лежат ниже последних на q_0 *ккал/моль*. Способ строения кривых совершенно очевиден (кривая $2'''_7$ на рисунке). Точ-пересечения β_2 последнего с кривой 2_9 определяет температуру сго-ния жидкого *н*-гептена. Как видно из рисунка, эта температура равна 05°K. Точно так же графически легко находить температуры сгорания я других жидких и твердых органических соединений.

Итак, предложенный графический метод при его крайней простоте применим для определения равновесного состава и температуры сгорания любых классов органических соединений в газообразном, жидком и твердом состояниях, особенно в сочетании с нашим методом [8]. Его преимущество перед другими методами расчета тепловых процессов очевидно.

Метод рассмотрен на примере сгорания органических соединений в открытых сосудах при стехиометрическом соотношении с воздухом. Однако в действительности он пригоден также для расчета тепловых процессов сгорания органических соединений в смеси с любым количеством других веществ (воздух и пр.). Этот метод в своей основе справедлив также при расчете тепловых процессов при взрывах органических соединений в закрытых сосудах.

Зная температуры сгорания и равновесный состав конечной смеси после сгорания индивидуальных органических соединений, можно определять при тех же условиях температуру сгорания различных смесей из органических соединений, взятых в любых процентных соотношениях. Последнему вопросу мы посвятили специальную работу.

Произведем сравнение температур сгорания некоторых органических соединений, найденных по нашему методу, с расчетами и опытами из других источников. По методу, рассмотренному в [14], температура сгорания газообразного *н*-пропана со стехиометрическим количеством кислорода (воздуха) в открытом сосуде равна 2272°К, а наш графический метод дает 2278°К. Опытная температура сгорания 4,15% пропана в смеси с 95,85% воздуха, найденная методом обращения линии натрия, равна 2223°К, а наш метод дает при стехиометрическом соотношении с кислородом температуру 2278°К. Как и следовало ожидать, максимальная температура сгорания выше опытной. При этом следует учесть, что опытная температура сгорания найдена в [4] при значительном отличии от стехиометрического соотношения; поэтому опытная температура в смеси со стехиометрическим количеством кислорода должна быть выше. Учитывая это, можно сказать, что графический метод дает вполне удовлетворительные данные даже для метана. В других случаях имеется также весьма хорошее соответствие с опытом и расчетами из других источников [4].

Существенно отметить, что в широко известных методах расчета тепловых процессов при высоких температурах искомая теоретическая температура сгорания находится путем линейной интерполяции [2, 5]; кроме того, в некоторых методах, например в [5], необходимая для этой цели внутренняя энергия принимается как квадратичная функция температуры T, что, с нашей точки зрения, не совсем правильно. В нашем же методе нет необходимости в линейной интерполяции (см. выше), и весь процесс нахождения температуры сгорания и равновесного состава смеси, как было видно из вышеизложенного, является весьма простым делом, что особенно выгодно в производственных условиях.

В заключение укажем, что данные табл. 1 и 2 составлены при учете лишь двух более вероятных уравнений диссоциации H_2O, а именно

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + \frac{1}{2} O_2, \tag{11}$$

$$H_2O \rightleftarrows OH + \frac{1}{2} H_2; \tag{12}$$

иначе говоря, в уравнениях в [8] мы пренебрегли степенями диссоциации t и τ. Такое упрощение имеет свои основания, так как температура сгорания органических соединений в открытых сосудах не так высока. Температуры сгорания, определяемые графическим методом при только что указанных упрощениях, лишь незначительно выше их значений, полученных при учете t и τ. Это различие колеблется от 5 до 30°К.

Поступила
24.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

. Химия двигателя, сборник № 1, «Химические основы работы двигателя», ИИЛ, М., 1948.
. А. П. Ваничев, Термодинамический расчет горения и истечения в области высоких температур, Изд-во Бюро новой техники, М., 1947.
. Ф. Н. Пирский и М. М. Карнаухов, Расчеты процессов горения, М., 1929.
. Б. Льюис и Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, ИИЛ, М., 1948.
. Я. Б. Зельдович и А. И. Полярный, Расчеты тепловых процессов при высоких температурах», Изд-во Бюро новой техники, М., 1947.
В. Иост, Взрывы и горение в газах, ИИЛ, М, 1952.
. H. Zeise, Feuerungstechnik, 26, Heft 5, 145; Heft 9, 248, 1938.
. П. Г. Маслов, Ю. Маслов, Журн. физ. химии, 30, 1956.
А. А. Клочихин и П. Г. Маслов, Журн. физ. хим. 31, 181, 1957.
. П. Г. Маслов, Диссертация, МГПИ им. Ленина, 1953.
П. Г. Маслов, Журн. физ. хим. 26, 1313, 1952; Журн. пр. хим, 28. 330, 1955.
E. J. Prosen, F. D. Rossini, J. Research Nat. Bur. Standards, 34, 263—269; 36, 269, 1946.
П. Г. Маслов, Журн. физ. хим, 29, 718, 1955.
Р. Веннер, Термахические расчеты, ИИЛ, М., 1950.

A GRAPHICAL METHOD FOR DETERMINING THE COMBUSTION TEMPERATURES OF ORGANIC COMPOUNDS

P. G. Maslov

(*Leningrad*)

Summary

A graphical method has been proposed for determining the combustion temperature. organic compounds that is applicable to the gaseous, liquid and solid phases of pure npounds and their mixtures on giving the latter conditional chemical formulas. The thod is based on the additivity of the left and right sides of the energy balance equa n of the reaction products with respect to the chain unit, in particular CH_2 groups.

The method is very simple and at the same time highly accurate. With its aid it is te easy to establish a relationship between the combustion temperature and the phase he components of the mixture and impurities (air, nitrogen, inert gases).

The method is applicable for determining combustion temperatures both at constant ssure as well as during explosion.

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

В. М. Чередниченко и М. И. Темкин

Основным способом производства метанола является его каталитический синтез из водорода и окиси углерода.

В то время как исследованию равновесия синтеза метанола, подбору катализаторов, технологии процесса посвящено значительное число работы *, кинетика и механизм реакции синтеза метанола изучены мало.

В работе, посвященной кинетике синтеза метанола, Натта и Пастонези [3] предполагают, что синтез метанола протекает в две стадии: 1) образование формальдегида из водорода и окиси углерода; 2) гидрирование формальдегида до метанола. Это предположение высказывалось и ранее [4]. При трактовке скорости реакции Натта и Пастонези использовали уравнения гомогенной кинетики и не учитывали особенности кинетики гетерогенных каталитических процессов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование кинетики синтеза метанола производилось при давлениях от 112 до 650 *мм* рт. ст. и температурах от 184 до 302° С в цельностеклянной циркуляционной установке. Схема установки представлена на рис. 1.

Реакционный сосуд представлял собой стеклянную трубку диаметром 2,5 *см*, длиной 35 *см*. снабженную змеевиком длиной 280 *см* для подогрева газовой смеси, дырчатой пластинкой, на которой помещался катализатор, и трубкой для термопары. Реакционный сосуд был расположен вертикально. Газовая смесь двигалась через слой зерен катализатора снизу вверх. Для поддержания постоянной температуры реакционный сосуд помещался в парах кипящей жидкости с подходящей температурой кипения.

Температура в реакционном сосуде измерялась серебряно-константановой термопарой, включенной в цепь потенциометра ПП. Постоянство температуры соблюдалось в пределах одного градуса.

Давление в реакционном сосуде измерялось стеклянным мембранным манометром чувствительностью 10 *мм* шкалы на 1 *мм* рт. ст. Противодавление в колоколе мембранного манометра измерялось закрытым ртутным манометром. Применение мембранного манометра дало возможность устранить влияние паров ртути на катализатор.

Циркуляция газовой смеси осуществлялась поршневым стеклянным электромагнитным насосом системы ГИАП [5]. Расход газа измерялся посредством реометра, откалиброванного по газовым часам. Особенностью конструкции реометра, примененного в этой работе, было то, что перепад давления, возникающий на диафрагме, измерялся стеклянным мембранным манометром. Таким образом был устранен источник возможных загрязнений газовой смеси — манометрическая жидкость реометра.

Продукты реакции улавливались в двух ловушках, одна из которых была наполнена силикагелем и погружена в смесь ацетона с твердой углекислотой, а другая состояла из змеевика и трубки с впаянной в нее пористой стеклянной пластинкой и была погружена в жидкий кислород.

Почти во всех работах по определению равновесия синтеза метанола выделение метанола из газовой смеси, отходящей от катализатора, осуществлялось путем вымораживания паров метанола в ловушке, погруженной в жидкий воздух. Специально проведенные опыты показали нам, что в этих условиях метанол улавливается очень неполно — потери могут достигать 50%. Это объясняется образованием, при резком охлаждении газовой смеси, аэрозоля твердого метанола, не задерживающегося в обычной ловушке.

---

* Обзор ранних работ дан в книге Б. Н. Долгова [1]. Более поздние работы рассмотрены в обзоре Д. А. Поспехова [2].

По окончании опыта продукты реакции перегонялись в вакууме в пробирку на ;ифе, охлажденную в жидком кислороде. Затем пробирка помещалась в сухой лед, іембранным манометром измерялось давление углекислоты (продукт побочной реак- и) в калиброванном объеме *6* (рис. 1). Далее, при комнатной температуре пробирки ıерялась сумма давлений углекислоты и пара метанола в том же объеме. Из этих дан- х вычислялось количество метанола. Определение метанола производилось также рованием 0,1 *N* $KMnO_4$ по прописи [6]. Оба способа определения метанола давали оошо совпадающие результаты.

Окись углерода получалась разложением концентрированной муравьиной кислоты . д. а.») в нагретой концентрированной серной кислоте. Для очистки от примесей ›O, CO_2, SO_2 и др.) окись углерода пропускалась через трубки с натронной из- тью, хлористым кальцием и через две ловушки, охлаждаемые жидким кислородом.

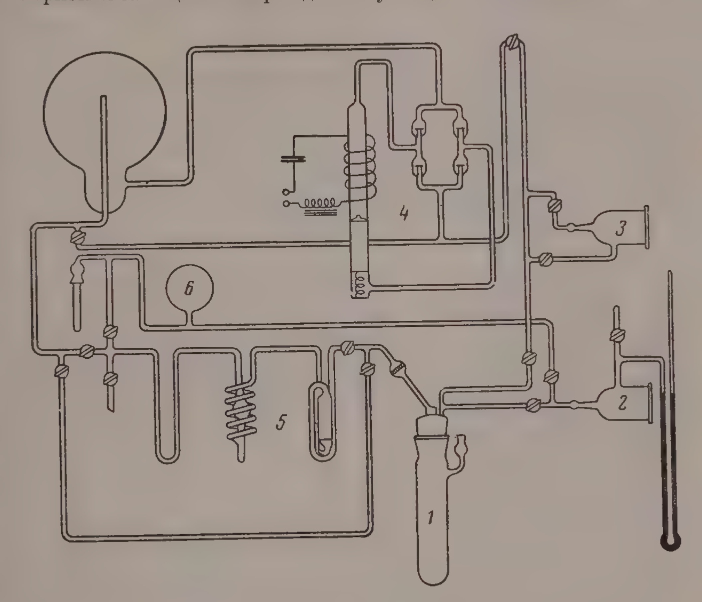


Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики синтеза метанола. *1* — реакционный сосуд; *2* — мембранный манометр; *3* — реометр; *4* — циркуляционный насос; *5* — ловушки для улавливания метанола; *6*—калиброванный объем

Применялся электролитический водород из баллона. Он подвергался осушке про- канием через трубки с хлористым кальцием и едким кали. Очистка от следов кисло- производилась в нагретых трубках, наполненных нанесенной на кизельгур медью несенным на силикагель палладием. Дополнительная осушка производилась про- канием через трубки, наполненные едким кали, и три ловушки, охлаждаемые жид- кислородом. По данным А. Е. Романушкиной [7], очищенный указанным способом род содержит около 1% азота. Содержание кислорода не превышало 0,01% (чув- тельность метода определения [8]).

Все опыты были проведены с окисным цинкхромовым катализатором, приготовлен- по рецептуре Б. Н. Долгова и его сотрудников [9]. Катализатор восстанавливался средственно в установке сначала в токе водорода при температуре до 340°, затем уляцией смеси окиси углерода с водородом при 302°.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Изучалась зависимость выхода метанола от времени контакта газо- смеси с катализатором, состава исходной газовой смеси и ее общего іения при различных температурах на катализаторе с зернами различ- размеров.

Мы будем условно называть временем контакта величину

$$\tau = \frac{X}{Y} t, \qquad (1)$$

где X — объем слоя зерен катализатора, Y — объем газа, проходящего сквозь слой за время t, измеренный при температуре и давлении газа в слое.

Зависимость выхода метанола от времени контакта изучалась в опытах со смесью стехиометрического состава ($CO : H_2 = 1:2$) при давлении 600 *мм* рт. ст. и температурах 184, 218, 254 и 302°С. При 184, 218 и 254° опыты проводились на катализаторе с размером зерен 4; 1,5 и 0,7 *мм*. Опыты при 302° проводились на катализаторе с размером зерен 4 *мм*. Результаты измерений при 184° приведены в табл. 1. В этой таблице и в следующих p_{CH_3OH} и p_{CO_2} — парциальные давления CH_3OH и CO_2 в газовой смеси после контакта с катализатором. Было принято, что зависимость парциального давления метанола за катализатором от времени контакта имеет следующий вид:

Таблица 1

Зависимость выхода метанола от времени контакта при температуре 184°С

№ опыта	Размер зерна катализатора, *мм*	Объем катализатора, *мл*	p_{CO}, *мм* рт. ст.	p_{H_2}, *мм* рт. ст.	Длительность опыта, *час*	Время контакта τ, *сек*	p_{CH_3OH}, *мм* рт. ст. $\cdot 10^2$	p_{CO_2}, *мм* рт. ст. $\cdot 10^2$
161	4,0	20	204	[illegible]	4,[illegible]	[illegible]	2,51	[illegible],515
162	4,0	20	197	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7,4	3,[illegible]
163	4,0	20	[illegible]	[illegible]	4,0	0,1[illegible]	5,06	1,8
164	4,0	20	200	400	4,0	0,084	3.32	1,15
165	4,0	20	[illegible]	[illegible]	4,[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
176	1,5	[illegible],5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible],35
177	1,5	[illegible],5	19[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
178	1,5	[illegible],5	[illegible]	[illegible]	3,75	[illegible]	5,2	[illegible]
197	0,7	37	210	422	1,5	0,142	6,10	0,10
198	0,7	37	[illegible]	[illegible]	3,0	[illegible]	11,[illegible]	[illegible]
199	0,7	37	[illegible]	[illegible]	3,5	[illegible]	[illegible]	[illegible]
200	0,7	37	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
201	0,7	37	[illegible]	395	3,[illegible]	[illegible]	13,6	[illegible]
208	0,7	37	[illegible]	[illegible]	2,0	[illegible]	[illegible],65	[illegible]
226	0,7	15	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4,87	[illegible],214
237	0,7	15	[illegible]	399	2,5	[illegible]	4,75	[illegible],51

$$p_{CH_3OH} = A\tau^m, \quad (2)$$

где A и m — постоянные. Для вычисления постоянных уравнение (2) заменялось следующим:

$$\lg p_{CH_3OH} = \lg A + \overline{m} \lg \tau. \quad (3)$$

Обработка данных, полученных на катализаторе с размером зерен 0,7 *мм*, по методу наименьших квадратов, приводит к значениям постоянных: $A = 1{,}7\cdot10^{-2}$; $m = 0{,}46$ (p_{CH_3OH} в *мм* рт. ст., τ в секундах).

Результаты измерений при 218° приведены в табл. 2. Обработка графическим методом данных, полученных на катализаторе с размером зерен 4 *мм*, показывает, что зависимость выхода метанола от времени контакта отвечает уравнению вида (2) со значениями постоянных $A = 6{,}5\cdot10^{-2}$; $m = 0{,}74$. Результаты измерений при 254° приведены в табл. 3. Данные, полученные на катализаторе с размером зерен 4 *мм*, отвечают уравнению (2) со значениями постоянных $A = 9{,}62\cdot10^{-2}$; $m = 0{,}35$.

Результаты измерений при 302° приведены в табл. 4. Эти измерения

Таблица 2

Зависимость выхода метанола от времени контакта при температуре 218°C

№ опытов	Размер зерна катализатора, мм	Объем катализатора, мл	p_{CO}, мм рт. ст.	p_{H_2}, мм рт. ст.	Длительность опыта, час.	Время контакта τ, сек.	p_{CH_3OH}, мм рт. ст.·10^3	p_{CO_2}, мм рт. ст.·10^3	$\sqrt{k'_1 D}\cdot 10^{10}$
136	4,0	20	205	410	2,0	0,056	7,10	0,465	1,28
117	4,0	20	189	411	3,0	0,079	9,55	0,855	1,28
138	4,0	20	199	397	3,0	0,108	13,7	1,67	1,40
139	4,0	20	199	399	4,0	0,308	28,8	3,32	1,17
140	4,0	20	201	402	3,0	0,187	19,7	2,36	1,23
142	4,0	20	200	401	3,0	0,087	10,3	2,70	1,41
172	1,5	10,5	199	399	3,0	0,050	8,66	0,55	—
173	1,5	10,5	203	407	3,0	0,029	5,47	0,45	—
174	1,5	10,5	201	404	3,0	0,112	19,2	1,93	—
175	1,5	10,5	198	399	3,0	0,072	15,0	4,00	—
218	0,7	37	200	396	3,0	0,515	48,8	8,5	—
219	0,7	37	201	403	3,0	0,52	56,4	8,55	—
220	0,7	37	202	401	3,0	0,52	55,8	8,0	—
221	0,7	37	200	406	3,0	0,518	55,4	7,75	—
222	0,7	37	200	400	2,0	0,158	26,2	3,1	—
223	0,7	37	200	400	3,0	0,158	21,7	2,4	—
224	0,7	37	200	400	3,0	0,158	23,6	2,37	—
231	0,7	37	200	403	3,0	0 061	11,85	0,45	—
232	0,7	37	200	400	3,0	0,061	10,6	0,34	—
233	0,7	37	198	402	1,8	0,162	20,4	0,99	—
234	0,7	37	200	400	1.75	0,062	13,9	0,73	—
235	0,7	37	199	399	2,5	0,172	21,2	1,43	—

обнаружили заметной зависимости выхода метанола от времени кон-та, за исключением данных, относящихся к наименьшим временам [кон]такта (опыты № 123 и 130). Таким образом, во всех опытах данной [сер]ии, кроме указанных, устанавливалось равновесие. Значения констант [рав]новесия, вычисленные по уравнению

$$K = \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO}\, p_{H_2}^2}, \tag{4}$$

[при]ведены в табл. 4. Опыты № 132 и 187, приведенные со смесями, состав [кот]орых отличался от стехиометрического, привели к значениям констант [рав]новесия, близким к полученным в остальных опытах, выполненных [с с]месью стехиометрического состава. Среднее значение константы рав-[нов]есия $K = (2{,}46 \pm 0{,}14)\cdot 10^{-4}$ *атм*$^{-2}$ (результаты опытов № 123 и [13]0 не использованы при вычислении среднего).

[З]ависимость выхода метанола от парциального давления окиси угле-[род]а изучалась при температурах 184, 218 и 254°.

[О]пыты при 184° проводились на катализаторе с размером зерен 0,7 [мм]. Парциальное давление водорода было равно 400 *мм* рт. ст. Парци-[аль]ное давление окиси углерода изменялось от 10 до 250 *мм* рт. ст. [Вре]мя контакта во всех опытах было постоянным и составляло 0,19 сек. [Резу]льтаты опытов приведены в табл. 5. Опытные данные могут быть [пред]ставлены эмпирическим уравнением:

$$p_{CH_3OH} = 1{,}57\cdot 10^{-3}\, p_{CO}^{0{,}32}, \tag{4'}$$

[в ко]тором постоянные были определены указанным выше способом по [мето]ду наименьших квадратов.

Таблица 3

Зависимость выхода метанола от времени контакта при температуре 254°С

№ опытов	Размер зерна катализатора, *мм*	Объем катализатора, *мл*	p_{CO_2}, *мм* рт. ст.	p_{H_2}, *мм* рт. ст.	Длительность опыта, час.	Время контакта τ, сек.	p_{CH_3OH}, *мм* рт. ст.·10^2	p_{CO_2}, *мм* рт. ст.·10^2	$\sqrt{k'_1}D\cdot10^{10}$
61	4	20	197	395	2,5	0,154	3,44	1,47	—
62	4	20	196	400	2,5	0,276	4,55	1,59	3,66
63	4	20	197	401	2,5	0,278	5,00	1,44	4,21
65	4	20	193	387	2,0	0,155	3,20	0,81	3,97
66	4	20	222	415	1,5	0,072	2,71	0,66	6,06
67	4	20	208	420	1,5	0,056	2,01	0,49	5,24
68	4	20	205	415	1,5	0,049	1,90	0,38	5,65
69	4	20	210	422	1,5	0,086	2,58	0,66	4,74
70	4	20	202	404	1,5	0,112	3,48	0,86	5,86
115	4	20	200	401	1,0	0,119	2,90	0,69	—
117	4	20	201	401	2,0	0,115	2,61	2,02	3,84
118	4	20	203	405	5,0	0,051	1,71	0,42	4,76
122	4	20	198	397	3,0	0,114	2,65	0,91	3,98
134	4	20	200	400	3,0	0,113	2,62	0,52	3,93
135	4	20	202	403	2,25	0,055	1,67	0,23	4,28
169	1,5	10,5	203	407	3,0	0,074	2,91	0,95	
170	1,5	10,5	202	405	3,0	0,073	2,70	0,60	
171	1,5	10,5	200	400	2,0	0,049	2,16	0,29	
189	1,5	10,5	207	420	1,00	0,138	4,51	1,90	
191	1,5	10,5	203	407	1,0	0,208	5,78	0,95	
192	1,5	10,5	199	397	1,0	0,393	5,46	1,10	
193	1,5	10,5	198	396	1,0	0,393	6,15	1,29	
194	1,5	10,5	201	401	1,0	0,265	6,36	1,10	
195	1,5	10,5	204	403	2,0	0,486	5,62	1,17	
226	1,5	15	201	402	4,0	0,054	2,76	0,89	
227	1,5	15	200	400	3,0	0,056	2,76	0,46	
229	1,5	15	199	399	3,0	0,150	4,45	0,55	
230	1,5	15	203	407	3,0	0,057	2,85	0,25	

Таблица 4

Результаты измерений при 302°С; размер зерна катализатора 4 *мм*; объем катализатора 20 *мл*

№ опытов	p_{CO}, *мм* рт. ст.	p_{H_2}, *мм* рт. ст.	Длительность опыта, час.	Расход газа 0°, 760 *мм* рт. ст., *л/час*	$p_{CH_3OH}\cdot10^2$, *мм* рт. ст.	$p_{CO_2}\cdot10^2$, *мм* рт. ст.	$K\cdot10^4$ *атм*⁻
123	202	405	3,0	530	1,18	0,94	(2,05)
124	198	397	2,0	210	1,49	1,67	2,74
127	202	405	3,0	228	1,39	1,86	2,42
128	200	400	4,0	67	1,34	2,61	2,42
129	201	401	3,0	150	1,39	2,39	2,42
130	203	405	1,5	608	1,23	1,07	(2,13)
131	201	403	2,5	394	1,22	1,12	2,16
132	100	501	3,0	140	1,13	0,90	2,47
187	127	514	2,0	306	1,55	2,10	2,59

Опыты при 218° проводились на катализаторе с размером зерен 4 *мм*. Парциальное давление водорода было равно 400 *мм* рт. ст. Время контакта было равно 0,078 сек. Парциальное давление окиси углерода изменялось от 25 до 257 *мм* рт. ст. Результаты опытов приведены в табл.

Опыты при 254° проводились на катализаторе с размером зерен 4 *мм*. Были поставлены две серии опытов. В одной из них парциальное давление водорода было равно 400 *мм* рт. ст., а парциальное давление оки-

Таблица 5

[З]ависимость выхода метанола от парциального давления окиси углерода; 184°; размер зерна катализатора 0,7 *мм*; объем катализатора 37 *мл*

№ опытов	p_{CO}, *мм* рт. ст.	p_{H_2}, *мм* рт. ст.	Длительность опыта, час.	Время контакта τ, сек.	p_{CH_3OH}, *мм* рт. ст.·10^3	p_{CO_2}, *мм* рт. ст.·10^3
202	51,9	414	3,0	0,193	8,3	0,20
203	248	392	2,0	0,192	8,27	0,20
204	10,3	406	3,0	0,194	5,29	0,07
205	24,6	406	3,0	0,193	4,10	0,07
206	25,9	401	3,0	0,196	4,17	0,14
207	100	398	2,5	0,193	6,36	0,08
208а	250	398	2,0	0,193	9,31	0,51
209	48,7	404	3,0	0,193	5,80	0,27
210	51	402	3,0	0,195	6,20	0,20

Таблица 6

[З]ависимость выхода метанола от парциального давления окиси углерода; 218° размер зерна катализатора 4 *мм*; объем катализатора 20 *мл*

№ опытов	p_{CO}, *мм* рт. ст.	p_{H_2}, *мм* рт. ст.	Длительность опыта, час.	Время контакта τ, сек.	p_{CH_3OH}, *мм* рт. ст.·10^3	p_{CO_2}, *мм* рт. ст.·10^3	$\sqrt{k'_1 D}\cdot 10^{14}$
150	100	397	4,0	0,077	6,82	1,16	0,98
151	25	401	4,0	0,066	5,08	0,69	1,02
152	24,9	399	4,0	0,078	4,82	0,41	0,82
153	49,6	400	4,0	0,078	5,93	0,98	0,92
154	156	400	3,9	0,078	9,25	3,22	1,29
156	257	397	2,5	0,078	10,1	3,98	1,36
158	99	397	2,58	0,082	11,05	3,95	—
159	101	400	1,08	0,078	3,95	2,67	—
160	102	406	3,5	0,079	7,55	1,94	1,08

[уг]лерода изменялось от 12 до 255 *мм* рт. ст. В другой серии опытов пар[ц]иальное давление водорода было равно 200 *мм* рт. ст., а парциальное [д]авление окиси углерода изменялось от 24 до 426 *мм* рт. ст. Обе серии [б]ыли проведены при постоянном значении объемной скорости, равном 22·10^4 час$^{-1}$. Результаты опытов приведены в табл. 7.

Зависимость выхода метанола от парциального давления водорода [и]зучалась при температурах 184, 218 и 254°. Опыты при 184° проводились [н]а катализаторе с размером зерен 0,7 *мм*. Парциальное давление окиси [у]глерода было равно 100 *мм* рт. ст. Парциальное давление водорода [из]менялось от 100 до 550 *мм* рт. ст. Время контакта было во всех опытах [о]динаковым и составляло 0,19 сек. Результаты опытов приведены в табл. 8.

Опытные данные могут быть представлены эмпирическим уравнением:

$$p_{CH_3OH} = 4{,}29\cdot 10^{-4}\, p_{H_2}^{0,45}, \tag{5}$$

[в] котором постоянные были определены указанным выше способом по [ме]тоду наименьших квадратов.

Опыты при 218° проводились на катализаторе с размером зерен 4 *мм*. [П]арциальное давление окиси углерода было равно 200 *мм* рт. ст. (за исклю[че]нием опытов № 149а и 157). Парциальное давление водорода изменя[ло]сь от 48 до 453 *мм* рт. ст. Время контакта было равно 0,078 сек.

Результаты опытов приведены в табл. 9.

Таблица 7

Зависимость выхода метанола от парциального давления окиси углерода; 254°; размер зерна катализатора 4 *мм*; объем катализатора 20 *мл*

№ опытов	p_{CO}, *мм* рт. ст.	p_{H_2}, *мм* рт. ст.	Длительность опыта, час	Время контакта τ, сек.	p_{CH_3OH}, *мм* рт. ст. $\cdot 10^3$	p_{CO_2}, *мм* рт. ст. $\cdot 10^3$	$\sqrt{k_1' D \cdot 10^{10}}$
86	11,6	398	2,0	0,081	4,9	0,27	2,53
87	25,0	400	3,0	0,085	6,3	0,44	1,74
88	52,0	394	3,0	0,10	11,4	1,03	2,48
89	74,1	392	3,0	0,095	14,1	1,75	2,99
90	97	387	3,0	0,099	16,6	2,52	3,24
91	255	390	3,0	0,127	30,6	5,2	4,01
92	200	400	3,0	0,129	29,0	6,85	3,94
93	130	399	3,0	0,109	21,0	2,78	3,56
96	200	400	3,0	0,120	27,7	4,2	3,98
97	53	205	3,0	0,049	4,00	1,04	2,11
98	74,5	201	3,0	0,055	4,0	1,09	1,53
99	152	200	3,0	0,071	6,7	2,42	1,82
100	24,2	200	3,0	0,057	2,27	0,42	1,35
101	35,8	203	3,0	0,048	2,23	0,56	1,06
102	26,3	200	2,0	0,046	1,94	0,45	1,11
103	49,2	200	3,0	0,050	2,91	1,13	1,31
104	75,5	200	3,0	0,055	3,96	1,73	1,46
105	101	199	3,0	0,060	4,26	1,86	1,32
106	150	200	3,0	0,070	6,60	2,06	1,80
107	199	199	3,0	0,080	8,40	3,21	1,99
108	298	200	3,0	0,100	12,3	3,98	2,27
109	426	202	3,0	0,126	16,4	4,92	2,43

Таблица 8

Зависимость выхода метанола от парциального давления водорода: 184°; размер зерна катализатора 0,7 *мм*; объем катализатора 37 *мл*

№ опытов	p_{CO}, *мм* рт. ст.	p_{H_2}, *мм* рт. ст.	Длительность опыта, час.	Время контакта τ, сек.	p_{CH_3OH}, *мм* рт. ст.	p_{CO_2}, *мм* рт. ст. $\cdot 10^3$
211	102	204	3,0	0,194	4,74	0,48
212	98,4	525	3,0	0,190	7,56	0,20
213	106	105	3,0	0,197	4,54	0,35
214	100	101	3,0	0,193	3,42	0,27
215	100	550	3,0	0,199	7,10	0,36
216	100	100	3,0	0,193	4,47	1,42
217	101	100	3,0	0,193	2,79	1,29

Таблица 9

Зависимость выхода метанола от парциального давления водорода; 218°; размер зерна катализатора 4 *мм*: объем катализатора 20 *мл*

№ опытов	p_{CO}, *мм* рт. ст.	p_{H_2}, *мм* рт. ст.	Длительность опыта, час.	Время контакта τ, сек.	p_{CH_3OH}, *мм* рт. ст. $\cdot 10^3$	p_{CO_2}, *мм* рт. ст. $\cdot 10^3$	$\sqrt{k_1' D \cdot 10^{11}}$
144	202	205	4,5	0,079	5,51	4,06	8,29
145	200	453	3,0	0,078	9,85	1,68	13,0
146	202	101	4,0	0,078	3,28	3,16	5,94
148	204	52	6,0	0,078	1,29	2,78	2,61
149	203	48	4,0	0,078	1,05	2,05	2,11
149а	100	100	5,0	0,077	4,04	1,22	6,70
157	98	550	2,5	0,085	11,3	1,42	14,5

Опыты при 254° проводились на катализаторе с размером зерен 4 *мм*. арциальное давление окиси углерода было равно 100 *мм* рт. ст. Парциьное давление водорода изменялось от 112 до 494 *мм* рт. ст. Результаты пытов приведены в табл. 10.

Таблица 10

Зависимость выхода метанола от парциального давления водорода; 254°; размер зерна катализатора 4 *мм*; объем катализатора 20 *мл*

№ опытов	p_{CO}, *мм* рт. ст.	p_{H_2}, *мм* рт. ст.	Длительность опыта, час.	Время контакта τ, сек.	p_{CH_3OH}, *мм* рт. ст. $\cdot 10^3$	p_{CO_2}, *мм* рт. ст. $\cdot 10^3$	$\sqrt{k_1' D}\cdot 10^{10}$
73	101	206	2,0	0,162	7,76	9,4	1,25
77	112	112	4,0	0,045	2,02	2,24	1,21
80	94	196	2,0	0,058	4,34	3,23	1,50
81	95	283	3,0	0,076	9,1	3,86	2,38
82	101	400	3,0	0,096	15,7	3,29	2,94
83	98	494	3,0	0,118	24,8	3,89	3,91

Данные наших опытов показывают, что выход углекислоты приблиительно пропорционален времени контакта. Таким образом кинетика бочного процесса образования углекислоты существенно отлична от нетики образования метанола, для которой такого рода пропорциоьность не наблюдается. Выход углекислоты не зависит от парциального вления водорода и возрастает при увеличении парциального давления иси углерода, но не пропорционально ему, а медленнее. Выход углелоты не зависит от величины размеров зерен катализатора.

Можно предполагать, что в наших опытах происходило частичное разкение окиси углерода согласно уравнению $2CO = CO_2 + C$, аналогич тому, как это наблюдали Тэйлор и Барвелл [10]. Образовавшийся угод гидрировался до метана. Применявшаяся нами методика не давала можности наблюдать образование метана.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже указывалось, при температурах 184, 218 и 254° выход метаа возрастает не пропорционально увеличению времени контакта, едленнее. Эта зависимость может быть представлена уравнением (2), этом величина $m<1$.

Существование такого рода зависимости можно рассматривать как зание на то, что реакция синтеза метанола тормозится продуктом реии — метанолом *. Кинетика реакции в этом случае при постоянных и p_{CO} может быть передана уравнением:

$$\frac{dp_{CH_3OH}}{d\tau} = \frac{k}{p^l_{CH_3OH}}, \tag{6}$$

k и l — постоянные величины.

Интегрирование уравнения (6) дает

$$p_{CH_3OH} = [(l+1)\,k\tau]^{1/(l+1)}. \tag{7}$$

Таким образом

$$m = \frac{1}{l+1}. \tag{8}$$

* Торможение реакции синтеза метанола ее продуктом было показано ранее в опыЛ. О. Апельбаума. Эта работа проводилась в начале 1941 г. в лаборатории хиской кинетики Физико-химического института им. Л. Я. Карпова и была прецена в связи с обстоятельствами военного времени.

При 184° и размере зерен катализатора 0,7 *мм*, $m = 0{,}5$, отсюда $l \approx 1$.

Выше было отмечено, что образование углекислоты, в отличие от образования метанола, протекает так, что выход углекислоты пропорционален времени контакта. Отсюда следует, что реакция образования углекислоты не тормозится ни метанолом, ни углекислотой.

Результаты опытов при температурах 184, 218 и 254° на катализаторе с различными размерами зерен показывают, что в одних и тех же условиях температуры, давления и состава смеси, при одних и тех же временах контакта, уменьшение размера зерна катализатора приводит к увеличению выхода метанола. Это обстоятельство определенно указывает на то, что диффузионные явления сказывались, в большей или меньшей степени, на протекании реакции синтеза метанола в условиях наших опытов. Поэтому при истолковании полученных результатов необходимо учитывать как торможение реакции ее продуктом, так и роль процессов диффузии.

Мы исходим из следующей физической картины процесса. Исходные вещества — водород и окись углерода — реагируют на поверхности пор, пронизывающих зерна катализатора, с образованием метанола, который затем диффундирует к внешней поверхности зерен катализатора. В тех случаях, когда скорость реакции достаточно мала и отвод образовавшегося метанола посредством диффузии не затруднен, концентрация метанола и скорость реакции во всем объеме зерна одинаковы. Это отвечает протеканию реакции в кинетической области. При увеличении скорости реакции, например вследствие повышения температуры, концентрация метанола в центре зерна становится больше его поверхностной концентрации. Увеличение концентрации метанола приводит к уменьшению скорости реакции по сравнению с тем значением, которое она имела бы в отсутствие диффузионных эффектов. Дальнейший рост скорости реакции приводит к тому, что реакция локализуется по преимуществу в слое, толщина которого мала по сравнению с размером зерна. Такой режим отвечает протеканию реакции во внутренне-диффузионной области.

В условиях наших опытов степени превращения исходных веществ — водорода и окиси углерода — составляли не более 1%, даже если считать, что в центре зерна катализатора всегда достигается состояние равновесия. Поэтому невозможно возникновение сколько-нибудь значительного градиента концентраций водорода или окиси углерода. Таким образом диффузионное торможение, если оно наблюдается, обусловлено лишь недостаточно быстрым отводом образовавшегося метанола.

Расчет показывает, что в нашем случае можно считать диффузию в промежутках между зернами катализатора протекающей мгновенно и учитывать лишь диффузию внутри зерен.

Так как реакция образования углекислоты не тормозится метанолом, она должна протекать не в диффузионной, а в кинетической области. Действительно, скорость этой реакции не зависит от размера зерен.

Анализ опытных данных о зависимости выхода метанола от времени контакта мы начнем с обсуждения данных для температур 184 и 218°, при которых выходы метанола настолько далеки от равновесных, что можно не учитывать протекание обратной реакции.

Выше было отмечено, что из наблюдений при 184° и размере зерен катализатора 0,7 *мм*, зависимости выхода метанола от времени контакта вытекает кинетическое уравнение вида:

$$W = \frac{\text{const}}{c},$$

где W — скорость реакции, c — концентрация метанола. Если сделать аналогичный расчет по данным для 218° и размере зерен 4 *мм*, мы получи

о

$$W = \frac{\text{const}}{c^{0,35}}. \quad (10)$$

Такое изменение формы уравнения подсказывает предположение, что нные для 184° и размера зерна 0,7 *мм* относятся к кинетической области, данные для 218° и размера зерна 4 *мм* — к диффузионной. При этом истинная форма кинетического уравнения при обеих температурах одинакова отвечает зависимости:

$$\omega = \frac{k_1'}{c}. \quad (11)$$

десь ω — скорость реакции в расчете на единицу объема зерна катализатора, k_1' — постоянная величина:

$$k_1' = k_1 c_{CO}^{\eta} c_{H_2}^{\zeta}, \quad (12)$$

k_1 — константа скорости синтеза метанола, c_{CO} и c_{H_2} — концентрации иси углерода и водорода, η и ζ — постоянные.

Учет влияния обратной реакции требует определения констант новесия реакции

$$CO + 2H_2 = CH_3OH \text{ (газ)}.$$

ı были вычислены из следующих значений термодинамических функ-:

$$\Delta H_{298}^0 = -21890 \pm 60 \text{ кал}; \ \Delta S_{298}^0 = 57{,}05 \text{ кал/град};$$
$$\Delta C_p = -14{,}881 + 1{,}619 \cdot 10^{-2} T - 8{,}532 \cdot 10^{-7} T^2.$$

величины относятся к образованию неассоциированного газообразно- метанола [11].

Для реакции, кинетика которой подчиняется уравнению (12), во внут- ней диффузионной области выполняется уравнение [12]:

$$\sqrt{k_1' D^*} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{c_p [1 - \Phi(z)]}{esn\tau}, \quad (13)$$

$$\sqrt{k_1' D^*} = \sqrt{\frac{\pi}{e}} \frac{c_p [1 - \Phi(z')]}{sn\tau}. \quad (14)$$

Здесь D^* — эффективный коэффициент диффузии продукта в порах н катализатора, c_p — равновесная концентрация продукта, Φ — инал вероятностей (функция Крампа), *e* — основание натуральных лофмов, *n* — число зерен катализатора в единице объема, *s* — вели- внешней поверхности зерна катализатора, *c* — концентрация укта в газовой смеси после контакта с катализатором:

$$u = \frac{c_{вых}}{c_p}, \qquad z = \sqrt{-\ln(eu)}, \qquad z' = \sqrt{-\ln(\sqrt{e}\, u)}.$$

равнения (13) и (14) выведены в предположении, что $u \ll 1$, т. е. реак- протекает вдали от равновесия, причем уравнение (13) отвечает слу- когда обратная реакция идет по нулевому порядку, а уравнение 14 — случаю, когда обратная реакция идет по первому порядку по отению к продукту прямой реакции.

рименим уравнения (13) и (14) к данным опытов по определению зависимости выхода метанола от времени контакта при 218° на катализаторе мером зерен 4 *мм*. Постоянные *s* и *n* определены следующим образом. чина *s* принята равной поверхности шара, радиус которого равен

половине среднего размера зерна, т. е. $s = 4\pi a^2$, где $a = 0{,}2$ *см*. Таким образом $s = 0{,}5$ *см*^{2}. Величина n определена непосредственным подсчетом и равна 22.

Результаты расчета по уравнениям (13) и (14) приведены в табл. 11.

Из данных табл. 11 видно, что при изменении величины времени контакта в 5,5 раза значение величины $\sqrt{k_1' D^*}$ изменяется лишь на 10%. При этом степень постоянства величины $\sqrt{k_1' D^*}$ практически не зависит от предположения о кинетике обратной реакции. Таким образом, действительно, на основе предположения о том, что данные, полученные при 184° на катализаторе с размером зерен 0,7 *мм*, относятся к кинетической области, а данные для 218° и 4 *мм* — к диффузионной, можно истолковать данные, полученные как в тех, так и в других условиях при помощи одного и того же уравнения (11).

Таблица 11

№ опытов	Время контакта τ, сек.	$\frac{c}{c_p}\cdot 10^2$	$\sqrt{k_1' D^*}\cdot 10^{10}$ по уравнению (13)	$\sqrt{k_1' D^*}\cdot 10^{10}$ по уравнению (14)
136	0,056	1,15	1,28	1,71
137	0,079	1,67	1,28	1,71
138	0,108	2,44	1,40	1,85
139	0,308	5,08	1,17	1,53
140	0,187	3,38	1,23	1,61
142	0,078	1,79	1,41	1,84

Для дальнейшей проверки уравнения (11) используем данные, полученные при 254° на катализаторе с зернами размером 4 *мм*. Здесь, однако, имеет существенное значение обратная реакция. Для такого случая уравнение (13) должно быть заменено [12] уравнением:

$$\sqrt{k_1' D^*} = \frac{c_p \int\limits_0^u \frac{du}{\sqrt{u - \ln u - 1}}}{\sqrt{2}\, s n \tau}. \tag{15}$$

$$\sqrt{k_1' D^*} = \frac{c_p \int\limits_0^u \frac{du}{\sqrt{u^2 - \ln(u^2) - 1}}}{s n \tau}. \tag{16}$$

Так как в данных опытов по определению зависимости выхода метанола от времени контакта при 254° на катализаторе с размером зерен 4 *мм* наблюдается значительный разброс, то для вычисления величин $\sqrt{k_1' D^*}$ были использованы сглаженные значения выхода метанола, вычисленные по уравнению (3).

Результаты расчета по уравнениям (15) и (16) приведены в табл. 12.

Таблица 12

Время контакта τ, сек.	$\frac{c}{c_p}$	$\sqrt{k_1' D^*}\cdot 10^{10}$ по уравнению (15)	$\sqrt{k_1' D^*}\cdot 10^{10}$ по уравнению (16)
0,05	0,168	5,34	6,62
0,10	0,246	4,54	5,58
0,20	0,362	4,03	4,76
0,30	0,452	3,82	4,24

Из данных табл. 12 видно, что величины $\sqrt{k_1' D^*}$, вычисленные как по уравнению (15), так и по уравнению (16), обнаруживают заметный ход при изменении времени контакта. Однако при использовании уравнения (15), выведенного в предположении о протекании обратной реакции по нулевому порядку, ход меньше, чем при использовании уравнения (16), выведенного в предположении, что обратная реакция протекает по первому порядку. При изменении времени контакта в 6 раз величина $\sqrt{k_1' D^*}$ изменяется, если ее вычислять по уравнению (15), на 40%. Учитывая приближенный

арактер принятого метода расчета, такой результат следует признать довлетворительным.

Исследователи, изучавшие разложение метанола на окиси цинка, аблюдали протекание этой реакции по нулевому порядку [13, 14]. С дру-ой стороны, К. И. Матвеев [15] нашел для этой реакции порядок, меня-щийся от 0,8 до 1,7. Следует учитывать возможность различия в форме инетического уравнения при протекании реакции разложения метанола дали и вблизи от равновесия и других осложняющих факторов.

Можно заключить, что данные о зависимости выхода метанола от вре-ени контакта подтверждают предположение, согласно которому кине-ика синтеза метанола как при большом удалении от равновесия, так в том случае, когда необходим учет обратной реакции, может быть пред-авлена уравнением (11).

Значения величин $\sqrt{k_1' D^*}$, вычисленные из данных всех опытов, про-денных на катализаторе с зернами размеров 4 *мм*, для которых наи-лее применимы уравнения кинетики в диффузионной области, приве-ны в табл. 2, 3, 6, 7, 9, 10.

Чтобы определить из величин $k_1' D^*$ вид зависимости k_1' от c_{CO} и c_{H_2}, обходимо знать, как зависит величина эффективного коэффициента ффузии от состава и давления газовой смеси.

Как известно, при молекулярной диффузии коэффициент диффузии висит от состава и давления смеси; при так называемой кнудсеновской ффузии указанная зависимость не имеет места.

Если кинетика реакции подчиняется уравнению (11) и соблюдается ловие

$$\frac{1}{15}\frac{k_1' a^2}{D^* c^2} \leqslant 1, \qquad (17)$$

реакция должна протекать в кинетической области [12].

Рассмотрим в качестве примера данные опыта 136 (табл. 2), проведен-о при 218°. В этом опыте $a = 2 \cdot 10^{-1}$ *см*, $c = 2{,}32 \cdot 10^{-10}$ *моль/см*^{3}, $D^* = 1{,}64 \cdot 10^{-20}$.

Использованный нами катализатор является неоднородно пористым ом. В нем преобладают поры радиусом 20 и 400 Å*. Коэффициенты удсеновской диффузии при 218° в порах указанного радиуса равны тветственно $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ и 0,15 *см*^{2}/*сек*.

Коэффициент молекулярной диффузии, вычисленный по полуэмпири-кой формуле [16], в условиях опыта № 136 равен 0,86 *см*^{2}/*сек*. Посколь-нас интересует только порядок величин, мы не будем различать D D^*.

Вычислим теперь значения критерия $\frac{1}{15}\frac{k_1' a^2}{D^* c^2}$ при различных предпо-жениях о величине коэффициента диффузии метанола:

а) Лимитирует молекулярная диффузия метанола. В этом случае:

$$k_1' = \frac{(k_1' D)}{D} = 1{,}91 \cdot 10^{-20},\ \frac{1}{15}\frac{k_1' a^2}{Dc^2} = 1{,}1 \cdot 10^{-3}.$$

б) Лимитирует кнудсеновская диффузия в порах радиусом 400Å. том случае

$$k_1' = 1{,}09 \cdot 10^{-19};\quad \frac{1}{15}\frac{k' a^2}{Dc^2} = 3{,}6 \cdot 10^{-2}.$$

* Данные о пористости катализатора любезно представлены нам проф. Г. К. Бо-ресковым. Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Г. К. Бо-рескову и М. С. Борисовой, выполнившей измерения пористости.

в) Лимитирует кнудсеновская диффузия в порах радиусом 20Å. В этом случае

$$k_1' = 2{,}19 \cdot 10^{-18}, \ \frac{1}{15}\frac{k_1' a^2}{Dc^2} = 14{,}5.$$

Таким образом только предположение о лимитирующей роли кнудсеновской диффузии в порах радиусом 20Å согласуется с опытным фактом диффузионного характера кинетики в рассматриваемых условиях.

Покажем теперь, что это предположение не находится в противоречии со сделанным ранее предположением, что в опытах при 184° на катализаторе с зернами размером 0,7 *мм* реакция протекает в кинетической области.

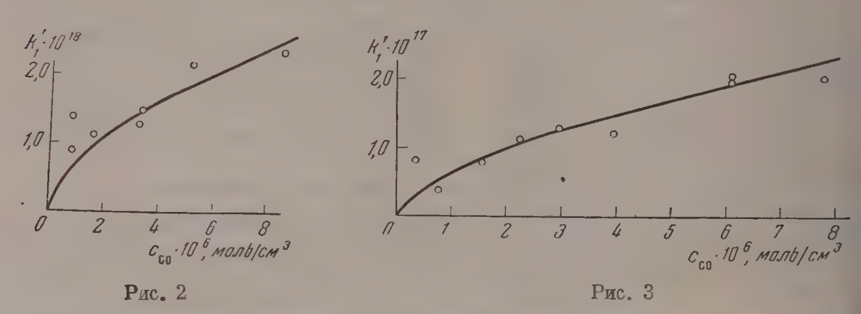


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Зависимость величины k_1' от концентрации окиси углерода при 218°

Рис. 3. Зависимость величины k_1' от концентрации окиси углерода при 254° $c_{H_2} = 1{,}22 \cdot 10^{-5}$ *моль/см*^{3}

Величины k_1' рассчитаем по уравнению

$$k_1' = \frac{\psi}{2(1-\xi)}\frac{c^2_{\text{вых}}}{\tau}, \quad (18)$$

где ψ — доля свободного объема пор в зерне, ξ — доля свободного объема между зернами катализатора. Уравнение (18) может быть легко получено из уравнений (14), (18), (19), (24) и (25) статьи авторов [12]. В нашем случае $\psi \approx \xi \approx 0{,}5$, поэтому для вычисления используем уравнение (18) в виде

$$k_1' = \frac{c^2_{\text{вых}}}{2\tau}. \quad (19)$$

Рассмотрим в качестве примера данные опыта № 197 (табл. 1). $c = 2{,}14 \cdot 10^{-10}$ *моль/см*^{3}; $\tau = 0{,}142$ сек.; $k_1' = 1{,}61 \cdot 10^{-19}$ *моль*^{2}*/см*^{6} *сек*; $a = 3{,}5 \cdot 10^{-2}$ *см*. Значение критерия (17) в этом случае равно $4{,}1 \cdot 10^{-2}$. Таким образом уменьшение скорости реакции вследствие диффузионного торможения составляет около 4%. Поэтому можно считать, что данные полученные при 184° на катализаторе с размером зерен 0,7 *мм*, относятся к кинетической области.

Зависимость величин k_1' от концентраций водорода и окиси углерода была определена графическим способом из данных опытов по определению зависимости выхода метанола от парциальных давлений водорода и окиси углерода, проведенных на катализаторе с размером зерен 4 *мм*

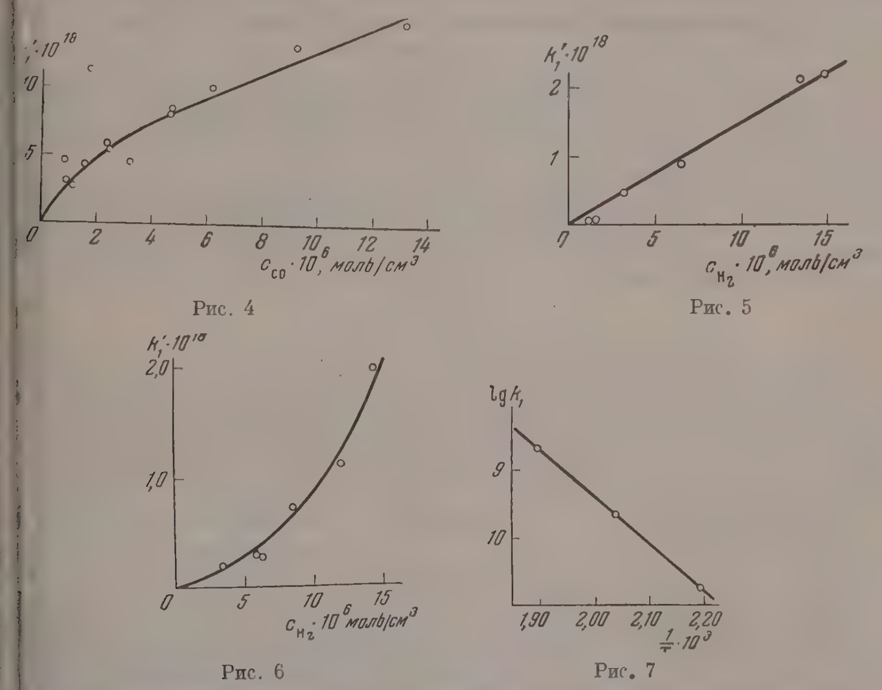
ри температурах 218 и 254°. Из рис. 2,3 и 4 видно, что при 218° и 254° ависимость величин k_1' от c_{CO} может быть представлена уравнением ви-а $k_1' = \text{const}\ \ c_{CO}^{0,6}$.

Зависимость величин k_1' от c_{H_2} при 218° отвечает уравнению вида $k_1' = \text{const}\ c_{H_2}$ (рис. 5), а при 254° — уравнению вида $k_1' = \text{const}\ c_{H_2}^{1,5}$ (рис. 6).

Согласно уравнениям (12) и (19) для реакции в кинетической области

$$c = (2k_1 c_{CO}^{\eta} c_{H_2}^{\zeta} \tau)^{1/2}. \tag{20}$$

Из уравнений (4) и (20) находим, что в кинетической области $\eta \approx 0,6$. з уравнений (5) и (20) находим, что $\zeta \approx 1$. Так как, кроме того, нами



с. 4. Зависимость величины k_1' от концентрации окиси углерода при 254°. $c_{H_2} = 6{,}1 \cdot 10^{-6}$ моль/см³

Рис. 5. Зависимость величины k_1' от концентрации водорода при 218°

Рис. 6. Зависимость величины k_1' от концентрации водорода при 254°

Рис. 7. Зависимость скорости реакции синтеза метанола от температуры

йдено, что скорость реакции в кинетической области обратно пропор-иональна концентрации метанола, то уравнение скорости реакции син-за метанола в кинетической области имеет вид:

$$\omega = k_1 \frac{c_{CO}^{0,6}\, c_{H_2}}{c_{CH_3OH}}. \tag{21}$$

Анализ данных, относящихся к диффузионной области, проведенный ие, показывает, что и при температурах 218 и 254° кинетика синтеза танола описывается тем же уравнением (21).

То обстоятельство, что данные, полученные при 254°, хуже согласуются с уравнением (21), чем данные для 184 и 218°, объясняется, по-видимому, тем, что данные, полученные при 254°, строго говоря, относятся к переходной, а не к чисто диффузионной области. В этом случае использованное нами сведéние диффузионной задачи к одномерной вносит заметную ошибку.

Из величин k_1', вычисленных для диффузионной области по уравнениям (13) и (15) делением на произведения $c_{CO}^{0,6}\,c_{H_2}$, были вычислены значения констант скорости реакции синтеза метанола для температур 184, 218 и 254°. Зависимость величины k_1 от температуры представлена на рис. 7. Наклон прямой отвечает энергии активации реакции 32 *ккал/моль*.

О РОЛИ ДИФФУЗИИ ПРИ СИНТЕЗЕ МЕТАНОЛА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

При промышленном синтезе метанола реакция протекает в условиях, существенно отличающихся от тех, которые были в наших опытах. Промышленный синтез проводят при давлении около 250 *атм* и температурах, близких к 400°С [1, 17].

Для того чтобы выяснить роль диффузии в производственных условиях, воспользуемся критерием (17), выражающим условия протекания реакции в кинетической области. Подставив в (17) значение k_1' из уравнения (19), получим

$$\frac{1}{30}\cdot\frac{a^2}{D^*\tau}\ll 1. \qquad (22)$$

При объемных скоростях 15000—40000 час$^{-1}$ условное время контакта τ, согласно уравнению (1), равно 10—25 сек.

Коэффициент молекулярной диффузии метанола в стехиометерической смеси водорода и окиси углерода при 400° и 250 *атм* примерно вдвое меньше коэффициента кнудсеновской диффузии в порах радиусом 20Å при 400° и равен около $4\cdot 10^{-3}$ *см²/сек*.

В. Н. Шишкова (18) нашла, изучая синтез аммиака при высоких давлениях, что

$$D^* = 0{,}25\,D. \qquad (23$$

Принимая это соотношение, находим, что $D^* = 1\cdot 10^{-3}$ *см²/сек*. При размере таблеток катализатора 5—10 *мм* величина $\frac{1}{30}\,a^2/D^*\tau$ составляет от 0,1 до 1. Таким образом синтез метанола в промышленных условиях протекает в переходной области между кинетической областью и внутреннедиффузионной.

При 430°, 250 *атм* и объемной скорости 15000 час$^{-1}$ конвертированный газ содержит около 3% метанола [17], что соответствует концентрации метанола $1{,}36\cdot 10^{-4}$ *моль/см³*.

Принимая найденную выше величину энергии активации 32 *ккал* и экстраполируя по уравнению Аррениуса значение константы скорости k_1, вычисленное из данных наших опытов, относящихся к кинетической области, получаем, что при 430° смеси стехиометрического состава и давлении 250 *атм* $k_1' = 2{,}42\cdot 10^{-10}$ *моль²/см⁶сек*. Тогда, согласно уравнению (19), $c_{CH_3OH} \doteq 1{,}06\cdot 10^{-4}$ *моль/см³*.

Этот расчет, разумеется, имеет приближенный характер, так как н учитывает протекания обратной реакции, а также влияния давления на константу скорости реакции, которое при давлениях порядка 250 *атм* может быть заметным. Кроме того, нет уверенности в том, что промышленный катализатор, к которому относятся приведенные данные, и катализатор в наших опытах имели строго одинаковую активность, хотя эт катализаторы одинакового типа. Все же близость величины c_{CH_3OH} (

вычисленной из кинетического уравнения и наблюдаемой в промышленных условиях, может служить подтверждением вывода о сравнительно слабом влиянии диффузионного торможения на промышленный процесс синтеза метанола.

О ВОЗМОЖНОМ ИСТОЛКОВАНИИ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Выше было показано, что реакция синтеза метанола тормозится ее продуктом. Такой характер кинетики встречается часто при изучении гетерогенных каталитических процессов. Так, окисление сернистого газа тормозится серным ангидридом [19], синтез аммиака тормозится аммиаком [20], гидрирование бензола тормозится циклогексаном [21], образование углекислоты и водорода из окиси углерода и водяного пара тормозится водородом [22] и т. д.

Существуют различные подходы к истолкованию тормозящего действия продуктов в каталитических реакциях. Согласно одному из них, высказанному Лэнгмюром [23] и развитому далее Хиншельвудом [24], Швабом [25] и другими исследователями, продукт реакции тормозит реакцию потому, что адсорбируется на катализаторе и покрывает значительную часть поверхности. При такого рода трактовке чаще всего принимают, что скорость установления адсорбционного равновесия велика по сравнению со скоростью реакции. В нашем случае, предполагая, что лимитирующей стадией реакции является образование формальдегида, который затем быстро гидрируется в метанол, и, принимая, что метанол сильно адсорбируется на поверхности катализатора, покрывая ее почти полностью, мы получим для скорости реакции уравнение:

$$\omega = \frac{c_{CO} c_{H_2}}{c_{CH_3OH}}, \qquad (24)$$

близкое к опытному уравнению (21), но не совпадающее с ним.

Приведенная трактовка сталкивается со следующей трудностью. Образование углекислоты не тормозится метанолом. Поэтому нужно предположить, что образование углекислоты протекает на каких-то особых участках поверхности, на которых, в отличие от участков, катализирующих синтез, метанол не адсорбируется. Такое предположение представляется искусственным.

В ряде работ [20, 22, 26] был развит другой подход к истолкованию тормозящего действия продуктов в обратимых контактных процессах. В основе его лежит представление о том, что продукт реакции, не адсорбируясь в заметных количествах на поверхности катализатора, влияет на степень покрытия поверхности другим веществом, так как участвует в быстро устанавливающемся равновесии с этим адсорбированным веществом.

Чтобы применить такой подход к нашему случаю, примем, например, что в значительных количествах адсорбируется на поверхности только окись углерода, причем скорость адсорбции окиси углерода определяет скорость синтеза метанола. Используя представления о неоднородности поверхности или об отталкивательных силах между адсорбированными молекулами, подобно тому как это было сделано при трактовке синтеза аммиака [20], мы получаем, что скорость процесса определяется уравнением

$$\omega = k \frac{c_{CO}}{f_{CO}^{x}}, \qquad (25)$$

где f_{CO} — летучесть CO в адсорбированном состоянии, x — постоянная, заключающаяся между 0 и 1. Согласно предположению о существовании равновесия:

$$CO_{(адс)} + 2H_{2(газ)} = CH_3OH_{(газ)},$$

f_{CO} определяется уравнением:

$$f_{CO} = K \frac{c_{CH_3OH}}{c_H^2}, \qquad (26)$$

где k — постоянная.

Уравнения (25) и (26) дают

$$\omega = k \frac{c_{CO} c_{H_2}^{2x}}{c_{CH_3OH}^{x}}. \qquad (27)$$

Это уравнение лишь качественно согласуется с опытным уравнением (21). Если принять, что определяющей является адсорбция водорода, то, рассуждая аналогично предыдущему, приходим к уравнению:

$$\omega = k \frac{c_{H_2} c_{CO}^{1/2 y}}{c_{CH_3OH}^{1/2 y}}, \qquad (28)$$

где y — постоянная. И это уравнение лишь качественно согласуется с опытным.

При рассмотрении других, более сложных предположений о механизме реакции синтеза метанола нам также не удалось получить теоретически уравнение кинетики, полностью совпадающее с опытным.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика реакции синтеза метанола из водорода и окиси углерода на окисном цинкхромовом катализаторе при температурах от 184 до 302° С и давлениях от 112 до 640 *мм* рт. ст. Опыты проводились с зернами катализатора со средним размером от 0,7 до 4 *мм*. Время контакта варьировалось от 0,03 до 0,56 сек.

2. Выявлена кинетическая область протекания реакции и внутренняя диффузионная область.

3. В условиях опытов стадией, определяющей скорость реакции во внутренней диффузионной области, является кнудсеновская диффузия метанола в порах катализатора.

4. Из экспериментальных данных, относящихся к внутренне-диффузионной области, определена истинная кинетика реакции. Полученное кинетическое уравнение совпадает с уравнением, выведенным из данных, относящихся к кинетической области.

5. Скорость реакции синтеза метанола определяется уравнением

$$\omega = k_1 \frac{c_{H_2} c_{CO}^{0,6}}{c_{CH_3OH}},$$

где c_{H_2} — концентрация H_2 и т. д. у внутренней поверхности катализатора. Температурная зависимость постоянной k_1 отвечает значению энергии активации 32 *ккал/моль*.

6. Рассмотрен вопрос о роли диффузии в реакции синтеза метанола в промышленных условиях. Найдено, что синтез метанола в промышленных условиях протекает в переходной области между кинетической областью и внутренне-диффузионной.

7. Обсужден вопрос о возможном истолковании кинетического уравнения синтеза метанола.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
26.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Долгов, Методы химического использования окислов углерода. ОНТИ, Ленинград, 1936 г.
2. Д. А. Поспехов, Журн. хим. пром., № 7,18, 1945.
3. G. Natta, G. Pastonesi, La chimica e l'industria, 19, 313, 1937.
4. Г. Паркс, Г. Хаффман, Свободные энергии органических соединений, ОНТИ, Москва, 1936.
5. Б. П. Брунс, О. Г. Кацнельсон, Д. Ю. Гамбург, Зав. лабор., 12, 379, 1946.
6. И. М. Кольтгоф, Объемный анализ, т. II, Госхимтехиздат, Ленинград, 1932.
7. А. Е. Романушкина. Кандидатская диссертация Физ.-химич. ин-т им. Л. Я. Карпова. Москва, 1950.
8. M. Mugdan, J. Sixt., Angew. Chem., 46, 90, 1933.
9. Б. Н. Долгов, М. В. Велтистова, А. З. Карпов, Журн. химич. пром., № 9, 24, 1934.
10. H. S. Taylor, R. L. Burwell, Journ. Amer. Chem., Soc., 58, 1753, 1936.
11. В. М. Чередниченко, Кандидатская дсссертация, Физ.-химич. ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва, 1952.
12. В. М. Чередниченко, М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 31, 157, 1957.
13. H. Dohse, ZS. phys. Chem., 8B, 159, 1930.
14. G. F. Huttig, I. Feher, ZS. anorg. allg. Chem., 197, 129, 1931; G. F. Huttig, O. Kostelitz, I. Feher, ZS. anorg. allg. Chem., 198, 206, 1931.
15. К. И. Матвеев, Кандидатская диссертация. Физ.-химич. ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва, 1953.
16. C. R. Wilke, Chem. Eng. Progr., 46, 95, 1950.
17. Д. А. Эпштейн, А. П. Егоров, С. М. Клочков, А. П. Силин, И. С. Уполовников, Химия и технология связанного азота, ОНТИ, Ленинград, 1934.
18. В. Н. Шишкова, Кандидатская диссертация, физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, Гос. ин-т азотной промышленности, Москва, 1955.
19. M. Bodenstein, C. G. Fink, Zs. phys. Chem., 60, 1, 1907.
20. М. И. Темкин, В. М. Пыжев, Журн. физ. химии, 13, 851, 1939.
21. В. М. Грязнов, Кандидатская диссертация, МГУ, Москва, 1948.
22. Н. В. Кулькова, Кандидатская диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. пова, Москва, 1947.
23. I. Langmuir, Trans. Farad. Soc., 17, 621, 1922.
24. К. Хиншельвуд, Кинетика газовых реакций, ОНТИ, М.—Л., 1933.
25. Г. М. Шваб, Катализ с точки зрения химической кинетики, Госхимиздат, Ленинград, 1934.
26. Г. К. Боресков, Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, Москва, 1955, Проблемы кинетики и катализа. т. VI, Гетерогенный катализ, Изд-во АН СССР, Москва, 1949.

THE KINETICS OF THE CATALYTIC SYNTHESIS OF METHANOL

V. M. Cherednichenko and M. I. Temkin

(*Moscow*)

Summary

The kinetics of methanol synthesis from carbon monoxide and hydrogen on a zinc de-chromia catalyst have been studied over the temperature range 184 to 302° C and ressures 112 to 650 *mm* Hg. The experiments were made with a granular catalyst, granule size averaging 0.7—4 *mm*. The time of contact varied from 0.03 to 0.56 sec. Kinetic and internal diffusion regions of the reaction were established.

Under the conditions studied the Knudsen diffusion of methanol in the catalytst es is the rate determining step of the reaction in the diffusion region. From the expe-ental data pertaining to this region the true reaction kinetics were determined. kinetic equation obtained coincides with that derived from data in the kinetic on.

The rate of methanol synthesis obeys the equation

$$\omega = k_1 \frac{c_{H_2}\ CO^{0.\ (}}{c_{CH_3OH}}$$

where $c_{H_2}2$ is the H_2 concentration etc. at the internal surface of the catalyst. The temperature dependence of the constant corresponds to an activation energy of 32 *kg.cal./mole.*

The role of diffusion in the synthesis of methanol on an industrial scale has been discussed. It has been found that under plant conditions the reaction occurs in a region intermediate between the kinetic and internal diffusion ones.

Possible interpretations of the kinetic equation for the methanol synthesis have been discussed.

ГЕОМЕТРИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

V. РАССЕЯНИЕ СВЕТА ПОЛИМЕРНЫМИ КЛУБКАМИ И ОБЪЕМНЫЕ ЭФФЕКТЫ*

О. Б. Птицын

В настоящее время одним из основных методов изучения растворов полимеров вляется метод рассеяния света, предложенный Дебаем [1]. Угловое распределение ассеянного света, как известно, имеет вид

$$P(\theta) = \frac{1}{N^2} \sum_{t=1}^{N} \sum_{p=1}^{N} \overline{\left(\frac{\sin \mu r_{pt}}{\mu r_{pt}}\right)}, \tag{1}$$

де $P(\theta)$ — относительная интенсивность света, рассеянного под углом θ, $\mu = (4\pi / \lambda') \times \sin(\theta / 2)$, λ' — длина волны падающего света в растворе, r_{pt} — расстояние между -ым и p-ым атомами цепи, N — число атомов цепи,

$$\overline{\left(\frac{\sin \mu r_{pt}}{\mu r_{pt}}\right)} = \frac{\int\limits_0^\infty \frac{\sin \mu r_{pt}}{\mu r_{pt}} f(p,t)\, dr_{pt}}{\int\limits_0^\infty f(p,t)\, dr_{pt}} \tag{2}$$

 $f(p, t)$ — функция распределения для расстояния r_{pt} между t-ым и p-ым атомами цепи. Суммирование в формуле (1) производится по всем атомам цепи.

Если разложить $P(\theta)$ в ряд по θ, то для частиц любой формы коэффициент при ервом следующем за единицей членом ряда равен одной трети среднего квадрата адиуса инерции частицы $\overline{R^2}$ (см., например, [2]). Это дает возможность определять з опыта средние размеры полимерных цепей, не делая никаких априорных предпоюжений об их форме. К сожалению, однако, измерения рассеяния света под малыми глами практически чрезвычайно трудны, так что для определения $\overline{R^2}$ приходится змерять интенсивность рассеяния под различными углами вплоть до $\theta = 30°$ и затем кстраполировать ее к $\theta = 0°$. Кроме того, определение $\overline{R^2}$ этим путем требует редварительной градуировки прибора. Поэтому часто для определения $\overline{R^2}$ просто змеряют отношение интенсивностей света, рассеянного под углами 45 и 135°. Однако для интерпретации этих последних измерений необходимо знать теоретическое выракение для $P(\theta)$, т. е. провести интегрирование в формуле (2) и суммирование формуле (1). Дебай [1], исходя из предположения о том, что функция распредеения для r_{pt} имеет вид:

$$f^0(p,t)\, dr_{pt} = 4\pi \left(\frac{3}{2\pi (t-p) a^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{3r^2_{pt}}{2(t-p)a^2}} r^2_{pt}\, dr_{pt}, \tag{2}$$

де

$$a^2 = l^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \frac{1+\eta}{1-\eta}$$

— квадрат эффективной длины звена, получил следующее выражение для $P(\theta)$:

$$P(\theta) = \frac{2}{x^2}\left[e^{-x} - (1-x)\right], \tag{4}$$

---

* Работа выполнена в 1955 г. (отчет Института высокомолекулярных соединеий за 1955 г.).

где

$$x = \overline{R^2}\mu^2.$$

Уравнение (4) связывает $P(\theta)$ с $\overline{R^2}$ и поэтому позволяет определить $\overline{R^2}$ из измерений интенсивности света, рассеянного под любыми двумя углами. Однако оно основано на определенном предположении (3) о виде функции $f(p, t)$, которое неверно по двум причинам. Во-первых, оно игнорирует жесткость небольших отрезков цепи, которая хотя и не нарушает распределения (3) для расстояний между достаточно удаленными друг от друга атомами цепи, но изменяет его для близких атомов. Во-вторых, оно игнорирует взаимодействия между случайно сблизившимися звеньями цепи, а также между звеньями цепи и молекулами растворителя. Эти взаимодействия, которые получили в литературе название «объемных или «осмотических» эффектов, нарушают гауссово распределение (3) и между удаленными атомами цепи [3]. Как известно, объемные эффекты играют существенную роль в хороших растворителях.

За последние годы появился ряд работ [4—7], в которых показано, что учет жесткости коротких отрезков цепи мало влияет на функцию $P(\theta)$, если цепная молекула достаточно (в сотни раз) длиннее своей жесткой части. Что же касается вопроса об объемных эффектах, то он до сих пор в литературе практически не рассматривался.

Настоящая работа посвящена получению функции $P(\theta)$ с учетом объемных эффектов. Мы будем считать, что объемные эффекты не изменяют гауссового характера функции $f(p, t)$, а влияют лишь на средний квадрат расстояния $\overline{r^2}_{pt}$ между атомами p и t. В этом случае

$$f(p, t)\, dr_{pt} = 4\pi \left(\frac{3}{2\pi \overline{r^2}_{pt}}\right)^{3/2} e^{-3r^2_{pt}/2\overline{r^2}_{pt}} r^2_{pt} dr_{pt}, \tag{6}$$

где $\overline{r^2}_{pt}$ вычисляется с учетом объемных эффектов. Можно полагать, что приближенное уравнение (6), значительно упрощающее вычисления, не приведет к существенным ошибкам при вычислении $P(\theta)$. На это указывает, в частности, тот факт, что аналогичное приближение, делавшееся в теории рассеяния жестких цепей [4, 6], практически не влияло на полученные результаты [7].

Подставляя (6) в уравнение (2) и проводя интегрирование, получаем

$$\left(\overline{\frac{\sin \mu r_{pt}}{\mu r_{pt}}}\right) = e^{-1/_6 \mu^2 \overline{r^2}_{pt}}. \tag{7}$$

Следовательно, основное уравнение (1), если перейти в нем от суммирования к интегрированию, примет (при $N \gg 1$) вид

$$P(\theta) = \frac{2}{N^2} \int\limits_p^N dt \int\limits_0^N e^{-1/_6 \mu^2 \overline{r^2}_{pt}}\, dp, \tag{8}$$

и вычисление $P(\theta)$ с учетом объемных эффектов сводится к вычислению $\overline{r^2}_{pt}$ и проведению двойного интегрирования в правой части уравнения (8).

ПРИБЛИЖЕННОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ $P(\theta)$

Если объемные эффекты отсутствуют, то $\overline{r^2_{pt}} = (t - p)\, a^2$ и уравнение (8) переходит в уравнение (4). Как показывает теория [3,8—12] и опыт [13—19], объемные эффекты приводят к тому, что размеры полимерных молекул в растворе растут быстрее, чем корень квадратный из числа звеньев в цепи. В работах [8] и [3] при помощи приближенного рассмотрения показано, что с учетом объемных эффектов средний квадрат расстояния между концами цепи

$$\overline{h^2} = \alpha^2 N a^2, \tag{9}$$

где

$$\alpha^5 - \alpha^3 = Cz, \tag{10}$$

$$z = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \sqrt{N} \frac{v}{a^3}, \tag{11}$$

C — константа и v — эффективный исключенный объем для одного сегмента, зависящий от растворителя. Сравнение приближенной формулы (10) с точной формулой

$$\alpha^2 = 1 + \frac{4}{3}z + \ldots \tag{12}$$

полученной в работах [11] и [12] для случая, когда объемные эффекты можно рассматривать как малую поправку, показывает, что $C = 4/3$. Из формулы (10) следует, что α^2 растет с ростом N, причем, если $\alpha^2 \gg 1$, то $\alpha^2 \sim N^{0,20}$. Следовательно, с учетом объемных эффектов

$$\overline{h^2} = \alpha_0^2 N^{1+\varepsilon} a^2, \tag{13}$$

где $0 \leqslant \varepsilon \leqslant 0,20$ (ε зависит от z и, следовательно, само растет с ростом N).

Средний квадрат радиуса инерции цепи

$$\overline{R^2} = \tilde{\alpha}^2 \frac{1}{6} N a^2, \tag{14}$$

где для $\tilde{\alpha}^2$ также справедливо уравнение типа (10). Однако поскольку при малых z

$$\tilde{\alpha}^2 = 1 + \frac{134}{105} z + \ldots \tag{15}$$

(см. [11, 12]), то в этом случае $C = 134/105$. Так как $134/105 < 4/3$, то $\tilde{\alpha}^2 < \alpha^2$, т. е. объемные эффекты увеличивают радиус инерции макромолекулы в несколько меньшей степени, чем расстояние между ее концами. Аналогично уравнению (13) имеем

$$\overline{R^2} = \tilde{\alpha}_0^2 \frac{1}{6} N^{1+\varepsilon} a^2, \tag{16}$$

где

$$\tilde{\alpha}_0^2 < \alpha_0^2.$$

Так как

$$\overline{R^2} = \frac{1}{2N^2} \sum_{p,t=1}^{N} \overline{r_{pt}^2}, \tag{17}$$

то отсюда следует, что с учетом объемных эффектов величины $\overline{r_{pt}^2}$ также зависят от $t - p$ быстрее, чем линейно

$$\overline{r_{pt}^2} = \alpha_0^2 (t-p)^{1+\varepsilon'} a^2. \tag{18}$$

Здесь ε', вообще говоря, может зависеть от t и p, так как объемные эффекты могут по-разному влиять на расстояния между различными парами атомов цепи. Тем не менее, мы будем приближенно считать показатель степени ε' в уравнении (18) не зависящим от t и p и равным параметру ε, характеризующему зависимость $\overline{h^2}$ и $\overline{R^2}$ от N. С другой стороны, очевидно, что α_0^2 в уравнениях (18) и (13) должны совпадать между собой, так как только в этом случае уравнение (18) при $p = 1$ и $t = N$ перейдет в уравнение (13) для $\overline{r^2}_{1N} = \overline{h^2}$.

Для установления связи между α_0 и α_0 воспользуемся уравнением (17). Подставляя (18) в уравнение (17) и заменяя суммирование интегрированием, получаем

$$\overline{R^2} = \frac{\alpha_0^2}{1 + 5\varepsilon/6 + \varepsilon^2/6} \frac{1}{6} N^{1+\varepsilon} a^2. \tag{19}$$

Сравнение уравнений (16) и (19), показывает, что

$$\tilde{\alpha}_0^2 = \frac{\alpha_0^2}{1 + 5\varepsilon/6 + \varepsilon^2/6}, \tag{20}$$

т. е. $\tilde{\alpha}_0^2 < \alpha_0^2$, как это и должно быть.

Воспользуемся теперь приближенным выражением (18) для вычисления функции $P(\theta)$ с учетом объемных эффектов. Подставляя уравнение (18) в уравнение (8), переходя от переменной p к переменной $t - p$ и проинтегрировав по t, получаем

$$P(\theta) = 2 \int_0^1 e^{-\varkappa\sigma^{1+\varepsilon}} (1 - \sigma)\, d\sigma, \tag{21}$$

где $\sigma = (t - p)/N$ и

$$\varkappa = \overline{R^2}\mu^2 \left(1 + \frac{5\varepsilon}{6} + \frac{\varepsilon^2}{6}\right) = x\left(1 + \frac{5\varepsilon}{6} + \frac{\varepsilon^2}{6}\right). \tag{22}$$

Введя новую переменную $\tau = \varkappa\sigma^{1+\varepsilon}$, получаем

$$P(\theta) = \frac{2}{1+\varepsilon} \left\{ \varkappa^{-1/(1+\varepsilon)} \left(-\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}, \varkappa\right)! - \varkappa^{-2/(1+\varepsilon)} \left(\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}, \varkappa\right)! \right\}, \tag{23}$$

где

$$(q, \varkappa)! = \int_0^\varkappa e^{-\tau} \tau^q d\tau$$

— неполная Г-функция. При $\varepsilon = 0$ уравнение (23) переходит в уравнение Дебая (4).

Раскладывая $(q, \varkappa)!$ в ряд по $\varkappa$, получаем, что при $\varkappa \ll 1$

$$P(\theta) = 1 - \frac{\varkappa}{3\left(1 + \frac{5\varepsilon}{6} + \frac{\varepsilon^2}{6}\right)}, \tag{24}$$

откуда получаем общее уравнение

$$P(\theta) = 1 - \frac{x}{3} = 1 - \frac{\overline{R^2}}{3} \mu^2, \tag{25}$$

которое, как мы указывали выше, вообще не зависит от принятой модели рассеивающей свет частицы. Недавно была опубликована заметка Петерлина [20], в которой он также рассматривал влияние объемных эффектов на $P(\theta)$, базируясь на приближенном уравнении (18). Так как Петерлин ограничился рассмотрением малых углов рассеяния ($\varkappa \lesssim 1$), то результаты его работы сводятся к уравнению (24). Из этого уравнения Петерлин делает вывод, что величины $\overline{h^2}$, определенные методом светорассеяния, должны быть увеличены на фактор $(1 + 5\varepsilon/6 + \varepsilon^2/6)$. Дей-

твительно, для избранной нами модели, вместо обычной формулы $\overline{h^2} = 6\overline{R^2}$ имеем

$$\overline{h^2} = 6\overline{R^2}(1 + 5\varepsilon/6 + \varepsilon^2/6).$$

)днако этому уравнению не следует придавать чрезмерного количест-знного значения, так как оно базируется на приближенном уравнении 8). Несомненно лишь [это следует из сопоставления точных формул 2) и (14)], что с учетом объемных эффектов $\overline{h^2}$ несколько больше, чем $\overline{R^2}$.

Для выяснения вопроса о том, как влияют объемные эффекты на гловое распределение интенсивности рассеянного света, необходимо об-атиться к рассеянию под большими углами. Если размеры молекулы не лишком малы по сравнению с длиной световой волны, то для рассеяния ;д большими углами $\varkappa \geqslant 1$. При $\varkappa \gg 1$, $(q, \varkappa)! = \Gamma(q+1)$, так что

$$P(\theta) = \frac{2}{1+\varepsilon}\left\{\varkappa^{-1/(1+\varepsilon)}\Gamma\left(\frac{1}{1+\varepsilon}\right) - \varkappa^{-2/(1+\varepsilon)}\Gamma\left(\frac{2}{1+\varepsilon}\right)\right\}. \qquad (26)$$

ак известно, опыт дает нам зависимость $P^{-1}(\theta)$ от $\sin^2(\theta/2)$. При малых как следует из уравнения (25),

$$P^{-1}(\theta) = 1 + \frac{x}{3}. \qquad (27)$$

)и больших x из уравнения (26) получаем

$$P^{-1}(\theta) = \frac{1+\varepsilon}{2}\,\frac{\left(1 + \frac{5\varepsilon}{6} + \frac{\varepsilon^2}{6}\right)^{1/(1+\varepsilon)} x^{1/(1+\varepsilon)}}{\Gamma\left(\frac{1}{1+\varepsilon}\right)} + \frac{1+\varepsilon}{2}\,\frac{\Gamma\left(\frac{2}{1+\varepsilon}\right)}{\Gamma^2\left(\frac{1}{1+\varepsilon}\right)}. \qquad (28)$$

ли $\varepsilon = 0$, то уравнение (28) переходит в уравнение

$$P^{-1}(\theta) = \frac{x}{2} + \frac{1}{2}, \qquad (29)$$

торое вытекает из теории Дебая.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение уравнений (4) и (23) показывает, что кривая $P^{-1}(\theta)$ при нном $\overline{R^2}$ идет ниже дебаевской кривой. Это означает, что объемные фекты приводят к более медленному уменьшению $P(\theta)$ с ростом θ по авнению с молекулой с тем же $\overline{R^2}$, но без объемных эффектов. Дру-ми словами, при данном $\overline{R^2}$ объемные эффекты уменьшают асиммет-ю светорассеяния.

Следовательно, экспериментальная кривая $P^{-1}(\theta)$ в хорошем раство-теле не может совпадать ни с одной дебаевской кривой, отвечающей бому отношению R/λ'. Следует ожидать, что с увеличением угла рас-ния экспериментальные точки будут ложиться на дебаевские кривые, ечающие все меньшим значениям R/λ'. Это подтверждается опытами эна [21], который сопоставил теоретические дебаевские кривые $P^{-1}(\theta)$ различных R/λ' с полученной им экспериментальной кривой для твора фракции полистирола с молекулярным весом $3{,}5 \cdot 10^6$ в бензоле.

Тот факт, что при наличии объемных эффектов кривая $P^{-1}(\theta)$ с уве-ением θ отвечает как бы все меньшим и меньшим R, можно легко ять из рассмотрения исходного уравнения (1). С увеличением θ μ личивается, и поэтому все слагаемые суммы, стоящей в правой части

уравнения (1), уменьшаются. Очевидно, что при больших θ в сумму внесут существенный вклад лишь те слагаемые, которым соответствуют малые $\overline{r_{pt}}$, т. е. в среднем малые $t-p$. Так как влияние объемных эффектов на $\overline{r_{pt}^2}$ растет с ростом $t-p$, то естественно, что объемные эффекты больше влияют на рассеяние под малыми углами, чем на рассеяние под большими углами. Это объясняет как то обстоятельство, что рассеяние под большими углами соответствует как бы меньшим R, так и тот факт, нашедший свое отражение в формулах (32) и (42) (см. ниже), что рассеяние под большими углами определяется не величиной $\overline{R^2}$, а, скорее, средним квадратом радиуса инерции в отсутствие объемных эффектов $\overline{R_0^2}$.

Дебаевская кривая зависимости $P^{-1}(\theta)$ от $\sin^2(\theta/2)$ характеризуется обычно отношением начального наклона S_0 к наклону асимптоты S_∞, который, как следует из уравнений (27) и (29), равен $^2/_3$. При $\varepsilon \neq 0$ кривая $P^{-1}(\theta)$ не имеет асимптоты, так как при больших θ $P^{-1}(\theta)$ зависит от $\sin^2(\theta/2)$ слабее, чем линейно. Поэтому мы будем характеризовать эту кривую отношением начального наклона S_0 к наклону при $\theta \to 180°$, который мы также обозначим через S_∞. Введя обозначение $x = x_m \sin^2(\theta/2)$, где $x_m = 16\pi^2 \overline{R^2}/\lambda'^2$ — значение x при $\theta \to 180°$, из уравнений (27) и (28) получаем:

$$\left.\begin{aligned} S_0 &= \frac{x_m}{3}, \\ S_\infty &= \frac{1}{2}\,\frac{\left(1+\frac{5\varepsilon}{6}+\frac{\varepsilon^2}{6}\right)^{1/(1+\varepsilon)}}{\Gamma\left(\frac{1}{1+\varepsilon}\right)}\,x_m^{1/(1+\varepsilon)} \end{aligned}\right\}. \tag{30}$$

Из изложенного следует, что наклон кривой $P^{-1}(\theta)$ при $\theta \to 180°$ уже не определяется однозначно отношением $\overline{R^2}/\lambda'^2$, а может при данном $\overline{R^2}/\lambda'^2$ иметь различные значения в зависимости от ε. Интересно отметить, что, в то время как начальный наклон кривой $P^{-1}(\theta)$ пропорционален $\overline{R^2}$, т. е. $N^{1+\varepsilon}$, конечный наклон этой кривой пропорционален $(\overline{R^2})^{1/(1+\varepsilon)}$, т. е. N (или среднему квадрату радиуса инерции в отсутствие объемных эффектов $\overline{R_0^2}$).

Для отношения начального наклона S_0 кривой $P^{-1}(\theta)$ к ее конечному наклону S_∞ получаем следующее выражение (справедливое при больших x_m):

$$\frac{S_0}{S_\infty} = \frac{2}{3}\,\Phi\left(\frac{R}{\lambda'}, \varepsilon\right), \tag{31}$$

$$\Phi\left(\frac{R}{\lambda'}, \varepsilon\right) = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1+\varepsilon}\right)^{*}}{\left(1+\frac{5\varepsilon}{6}+\frac{\varepsilon^2}{6}\right)^{1/(1+\varepsilon)}}\,x_m^{\varepsilon/(1+\varepsilon)}. \tag{32}$$

Если $\varepsilon = 0$, то при любых R/λ', $\Phi(R/\lambda', \varepsilon) = 1$ и $S_0/S_\infty = {}^2/_3$ в соответствии с теорией Дебая. Если $\varepsilon \neq 0$, то при больших x_m, $\Phi(R/\lambda', \varepsilon) > 1$, так что $S_0/S_\infty > {}^2/_3$. При этом $\Phi(R/\lambda', \varepsilon)$ растет с ростом R/λ' и ε. На рис. 1 и 2 изображена зависимость $\Phi(R/\lambda', \varepsilon)$ от ε при различных R/λ' и зависимость $\Phi(R/\lambda', \varepsilon)$ от R/λ' при различных ε. Мы не приводим кривых для малых R/λ', так как для них не законен переход от урав-

* Если максимальное значение θ, достигнутое в эксперименте ($\theta_{\text{макс}}$), меньше 180°, то в уравнении (32) x_m нужно заменить на $x_{\text{макс}} = x_m \sin^2(\theta_{\text{макс}}/2)$.

ения (23) к уравнению (26). Для удобства сравнения с эксперименталь-ными данными мы пользуемся вместо R/λ' величиной $h/\lambda' = \sqrt{6}\, R/\lambda'$ *. з рисунков видно, что в часто встречающихся на практике случаях $/\lambda' \approx 0{,}7$, $\varepsilon \approx 0{,}15$) отношение S_0/S_∞ может превосходить дебаевское начение на 40%. Для очень высокомолекулярных образцов и еще бóль-их ε отклонение может быть еще значительно бóльшим (на 80%).

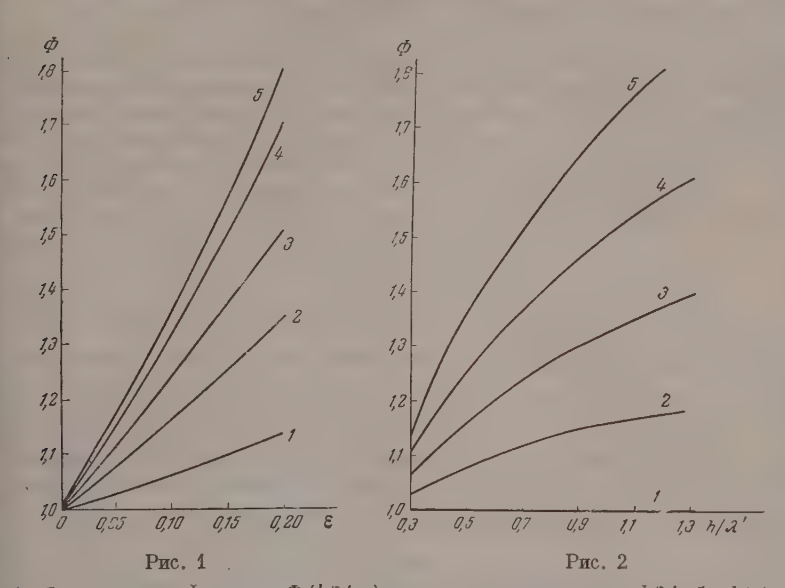


Рис. 1 Рис. 2

с. 1. Зависимость фактора $\Phi(h/\lambda', \varepsilon)$ от ε при различных h/λ': 1 — $h/\lambda' = 0{,}3$; 2 — $h/\lambda' = 0{,}5$; 3 — $h/\lambda' = 0{,}7$; 4 — $h'/\lambda' = 1{,}0$; 5 — $h/\lambda' = 1{,}2$

с. 2. Зависимость фактора $\Phi(h/\lambda', \varepsilon)$ от h/λ' при различных ε: 1 — $\varepsilon = 0$; 2 — $\varepsilon = 0{,}05$; 3 — $\varepsilon = 0{,}10$; 4 — $\varepsilon = 0{,}15$; 5 — $\varepsilon = 0{,}20$

едовательно, кривая зависимости $P^{-1}(\theta)$ от $\sin^2(\theta/2)$, которая согласно рии Дебая должна загибаться вверх (поскольку ее асимптота в пол-ра раза больше начального наклона), под влиянием объемных эффектов лжна изменять свою кривизну, приближаясь к прямой линии и даже ибаясь вниз. На рис. 3 изображены (для случая $h/\lambda' = 1$) кривые висимости $P^{-1}(\theta)$ от $\sin^2(\theta/2)$, следующие из уравнения Дебая (4) (кри- 1) и из уточненного уравнения (23) (кривая 2). При этом принима-ь $\varepsilon = 0{,}18$. Пунктирной линией изображена начальная касательная щая для обеих кривых).

При малых θ кривая $P^{-1}(\theta)$ по-прежнему загибается вверх, так как ффициент при x^2 в разложении $P^{-1}(\theta)$ в ряд по x положителен. другой стороны, при больших θ, $P^{-1}(\theta)$ пропорционально x в степени, ньшей единицы, так что кривая $P^{-1}(\theta)$ загибается вниз. Следовательно, ивая $P^{-1}(\theta)$ имеет перегиб. Такие кривые с перегибом, действительно, ли получены Шульцем, Кантовым и Мейерхофом [13] для раствора

* Как следует из изложенного выше, уравнение $\overline{h^2} = 6\overline{R^2}$ должно быть с учетом емных эффектов заменено уравнением

$$\overline{h^2} = 6\left(1 + \frac{5\varepsilon}{6} + \frac{\varepsilon^2}{6}\right)\overline{R^2}.$$

ако, так как непосредственно измеряется не $\overline{h^2}$, а $\overline{R^2}$, под величиной $\overline{h^2}$ во всех ериментальных работах подразумевается $6\overline{R^2}$.

фракции полиметилметакрилата с молекулярным весом $1{,}27 \cdot 10^6$ в ацене. Интересно отметить, что перегиб уменьшается при увеличении (опыты проводились с тремя длинами волн: $\lambda = 3660$, 4358 и 5461 и при $\lambda = 5461$ Å, исчезает вовсе. Это согласуется с предлагаем теорией, согласно которой при данном ε (в работе [13] получено $\varepsilon = 0{,}$ отклонения кривой $P^{-1}(\theta)$ от дебаевской уменьшаются с уменьшени h/λ' (для изученного в работе [13] образца $h \approx 1050$ Å).

Отклонение S_0/S_∞ от $^2/_3$ зависит, во-первых, от отношения R/λ' во-вторых от параметра ε, характеризующего влияние объемных эффетов. Поэтому, измерив для ряда фракций $\overline{R^2}$ из начального наклона узанной кривой и, следовательно, определив ε, мы можем предсказа для каждой фракции ход кривой P^{-1} и, в частности, отношение S_0/S_∞ затем проверить это предсказание опыте. Более того, в принципе возмоно, определив для **одной фракци** $\overline{R^2}$ из S_0 и измерив отношение S_0/S определить параметр ε, и, следователно, из измерений одной фракции опредлить значения $\overline{R^2}$ для всех фракц данного полимера в данном растворитле. Очевидно, впрочем, что для реалзации этой возможности необходи значительное увеличение точности экспримента, а также, вероятно, дальнешее усовершенствование теории.

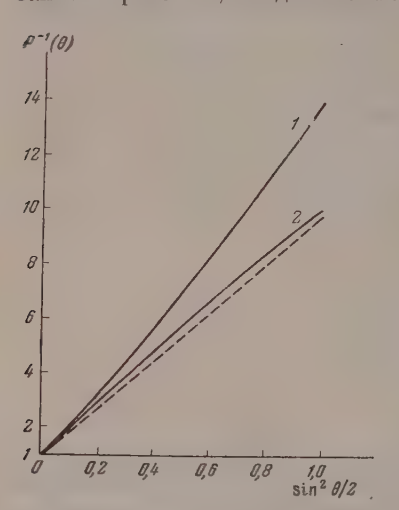


Рис. 3. Зависимость P^{-1} от $\sin^2(\theta/2)$: 1 — по теории Дебая и 2 — по уравнению (23) настоящей работы, для случая $h/\lambda' = 1$, $\varepsilon = 0{,}18$

Как известно, все методы исследвания полимеров при помощи рассения света, за исключением определен $\overline{R^2}$ из начального наклона крив $P^{-1}(\theta)$, основаны на применении дбаевской функции $P(\theta)$. Поэтому этим методами можно пользоваться только плохих растворителях, когда объемнми эффектами можно пренебречь. первую очередь это относится к предложенному Дебаем методу определен $\overline{R^2}$ по отношению интенсивностей света, рассеянного под двумя угла (обычно 45 и 135°). $\overline{R^2}$ определяется из $P(45°)/P(135°)$ при помощи дебаеской функции $P(\theta)$; поэтому в хороших растворителях, когда объемны эффектами нельзя пренебречь, применение этого метода незаконно. Т как объемные эффекты (при данном R^2) уменьшают асимметрию свет рассеяния, то значения $\overline{R^2}$, полученные из отношения $P(45°)/P(135$ должны быть меньше, чем истинные значения $\overline{R^2}$, полученные путем эстраполяции $P(\theta)$ к $\theta \to 0°$, что подтверждается опытом [21].

Как показал Бенуа [22], отклонения отношения S_0/S_∞ от дебаевско значения позволяют оценить полидисперсность образцов (увеличивающ это отношение) или их разветвленность (уменьшающую это отношени Из изложенного следует, что этим методом оценки полидисперснос или разветвленности также можно пользоваться только в плохих растрителях, так как в хороших растворителях влияние полидисперснос и разветвленности будет маскироваться влиянием объемных эффектов.

В качестве примера рассмотрим исследованный в работе [19] образец плиметилметакрилата со средневесовым молекулярным весом $\overline{M}_w = 9\,800\,00$ Данные работы [19] показывают, что для полиметилметакрилата в бутоне $h \sim N^{0,60}$, так что $\varepsilon = 0{,}20$. Для образца с $\overline{M}_w = 9{,}8 \cdot 10^6$, $h = 4700$

ак что $h/\lambda' = 1{,}19$. Пользуясь уравнением (32), получаем, что для этого бразца

$$\Phi(R/\lambda', \varepsilon) \approx 1{,}75,$$

откуда согласно уравнению (31)

$$\frac{S_0}{S_\infty} \approx 1{,}15.$$

Следовательно, даже без учета полидисперсности, кривая зависимости $S^{-1}(\theta)$ от $\sin^2(\theta/2)$ должна слегка загибаться вниз, что подтверждается пытом. Авторы работы [19] все отклонение S_0/S_∞ от $^2/_3$ относили за чет полидисперности, тем самым значительно ее завысив. Необходимо тметить, впрочем, что оба сделанных нами приближения [введение равнения (6) и предположение о том, что в уравнении (18) ε' не завиит от t и p], по-видимому, несколько увеличивают S_0/S_∞ по сравнению истинным значением.

Вычисление $P(\theta)$ для случая малых объемных эффектов

Изложенные выше результаты были получены на основе приблиенного выражения (18) для $\overline{r^2_{pt}}$. Для случая, когда объемные эффекты ожно рассматривать как малую поправку *, можно получить точное ыражение для $\overline{r^2_{pt}}$ и, следовательно, вывести из уравнения (8) выражее для $P(\theta)$, не содержащее новых допущений. Пользуясь методом, звитым в работе [11], нетрудно получить выражение для $\overline{r^2_{pt}}$, справедливое при малых z:

$$\overline{r^2_{pt}} = Na^2\Big\{(q-r) + \frac{4z}{3}\Big[\frac{8}{3}(q-r)^{3/2} - \frac{4}{3}(q^{3/2} - r^{3/2}) + 4r(q^{1/2} - r^{1/2}) + (q-r)^2 - 4\sqrt{1-r}\,(q-r) + \frac{8}{3}(1-r)^{3/2} - \frac{8}{3}(1-q)^{3/2}\Big]\Big\}, \tag{33}$$

е $q = t/N$ и $r = p/N$. Подстановка уравнения (33) в уравнение (17) иводит к полученному в работе [11] выражению для $\overline{R^2}$:

$$\overline{R^2} = \frac{1}{6}Na^2\Big(1 + \frac{134}{105}z\Big). \tag{34}$$

Подставляя (33) в уравнение (8), получаем

$$P(\theta) = 2\int_0^1 dq \int_0^q e^{-x_0\left[(q-r) + \frac{4z}{3}\varphi(q,\,r)\right]} dr, \tag{35}$$

$\varphi(q, r)$ — выражение, стоящее в квадратных скобках в правой части авнения (33), а

$$x_0 = \frac{1}{6}Na^2\mu^2 = \overline{R^2_0}\mu^2 = 16\pi^2\frac{\overline{R^2_0}}{\lambda'^2}\sin^2(\theta/2) \tag{36}$$

(левой индекс означает отсутствие объемных эффектов). При малых z,

* Этот случай осуществляется в плохих растворителях, когда температура близка к точке Флори [8].

раскладывая $\exp\left[-\frac{4z}{3}x_0\varphi(q, r)\right]$ в ряд по z, имеем

$$P(\theta) = 2\int_0^1 dq\int_0^q e^{-x_0(q-r)}\,dr - \frac{8z}{3}x_0\int_0^1 dq\int_0^q e^{-x_0(q-r)}\varphi(q, r)\,dr.$$

В результате громоздкого, но не сложного интегрирования, получаем

$$P(\theta) = \frac{2}{x_0^2}\left[e^{-x_0} - (1 - x_0)\right] + \frac{16z}{3}\left\{-\left(\frac{\sqrt{\pi}}{x_0^{3/2}} + \frac{\sqrt{\pi}}{2x_0^{5/2}}\right)\times\right.$$

$$\left.\times\Phi(\sqrt{x_0}) + \frac{3}{x_0^2} + \frac{3}{x_0^3} - \frac{4}{x_0^{5/2}}e^{-x_0}\int_0^{\sqrt{x_0}} e^{t^2}dt - \left(\frac{1}{2x_0} + \frac{1}{x_0^2} + \frac{3}{x_0^3}\right)e^{-x_0}\right\}, \quad (37)$$

где

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-t^2}dt$$

— интеграл вероятности.

Переходя от переменной x_0 к переменной

$$x = \overline{R^2}\mu^2 = x_0\left(1 + \frac{134}{105}z\right) \quad (38)$$

и ограничиваясь по-прежнему членами, линейными относительно z, получаем

$$P(\theta) = \frac{2}{x^2}\left[e^{-x} - (1 - x)\right] + \frac{16z}{3}\left\{-\left(\frac{\sqrt{\pi}}{x^{3/2}} + \frac{\sqrt{\pi}}{2x^{5/2}}\right)\Phi(\sqrt{x}) +\right.$$

$$+ \frac{3}{x^2} + \frac{3}{x^3} - \frac{4}{x^{5/2}}e^{-x}\int_0^{\sqrt{x}} e^{t^2}dt - \left(\frac{1}{2x} + \frac{1}{x^2} + \frac{3}{x^3}\right)e^{-x} -$$

$$\left.-\frac{67}{140\,x^2}\left[x(1 - e^{-x}) - 2\left(e^{-x} - (1 - x)\right)\right]\right\}. \quad (39)$$

При $x \ll 1$ уравнение (39) переходит в обычное уравнение (25).

$$P(\theta) = 1 - \frac{x}{3}.$$

При $x \gg 1$ уравнение (39) дает

$$P(\theta) = \frac{2}{x} - \frac{2}{x^2} + \frac{268}{105}z\frac{f(x)}{x}, \quad (40)$$

где

$$f(x) = 1 - \frac{140\sqrt{\pi}}{67}\frac{1}{x^{1/2}} + \frac{286}{67}\frac{1}{x} - \frac{70\sqrt{\pi}}{67}\frac{1}{x^{3/2}} + \frac{140}{67}\frac{1}{x^2} =$$

$$= 1 - \frac{3,70}{x^{1/2}} + \frac{4,27}{x} - \frac{1,85}{x^{3/2}} + \frac{2,09}{x^2}. \quad (41)$$

Следовательно,

$$P^{-1}(\theta) = \frac{x}{2} + \frac{1}{2} - \frac{134}{105}zf(x)\frac{x}{2}. \quad (4$$

Если $z = 0$, то при любых x получаем (29) в соответствии с теорией Дебая. Если $z \neq 0$, то при больших x кривая $P^{-1}(\theta)$ идет ниж дебаевской кривой (так как при больших x $f(x) > 0$). Следовательно, результат вычисления $P(\theta)$ для случая малых объемных эффектов подтверждае проведенное выше приближенное рассмотрение. Введя как, и в случа

приближенного решения, отношение производных от $P^{-1}(\theta)$ по $\sin^2(\theta/2)$ при $\theta \to 0°$ и $\theta \to 180°$, получаем

$$\frac{S_0}{S_\infty} = \frac{2}{3}\Phi\left(\frac{R}{\lambda'}, z\right), \tag{43}$$

где

$$\Phi\left(\frac{R}{\lambda'}, z\right) = 1 + \frac{134}{105} z\Psi(x_m), \tag{44}$$

$$\Psi(x_m) = f(x_m) + x_m\left(\frac{df(x)}{dx}\right)x_m = 1 - \frac{1,85}{x_m^{1/2}} + \frac{0,92}{x_m^{3/2}} - \frac{2,09}{x_m^2} \approx 1 - \frac{1,85}{x_m^{1/2}}. \tag{45}$$

При очень больших x_m, $\Psi(x_m) \to 1$ и

$$\Phi(R/\lambda', z) \to 1 + \frac{134}{105} z = \alpha^2,$$

так что

$$\frac{S_0}{S_\infty} = \frac{2}{3}\alpha^2. \tag{46}$$

Однако $\Psi(x_m)$ очень медленно стремится к единице с ростом x_m (даже при $x_m = 100$, $\Psi(x_m) \approx 0{,}81$). Поэтому при реально достижимых значениях x_m, $\Psi(x_m)$ заметно меньше единицы (например, при $x_m = 16$ $\Psi(x_m) \approx 0{,}54$), так что увеличение S_0/S_∞ по сравнению с дебаевской величиной ($^2/_3$) сравнительно невелико.

Сравнение приближенной формулы (32) для $\Phi(R/\lambda', \varepsilon)$ с более точным выражением (44) для $\Phi(R/\lambda', z)$ указывает на хорошее количественное согласие между ними. В самом деле, пользуясь уравнениями (9), (10) и (13), можно установить соответствие между параметрами z и ε. Так, для $z = 0{,}1$, при котором уравнение (44) еще применимо, $\varepsilon = 0{,}03$. Для случая $h/\lambda' = 1$ уравнение (44) при $z = 0{,}1$ дает $\Phi(R/\lambda', z) \approx 1{,}08$, что очень близко к результату, который дает для этого случая уравнение (32) при $\varepsilon = 0{,}03$: $\Phi(R/\lambda', \varepsilon) \approx 1{,}09$.

В заключение автор сердечно благодарит М. В. Волькенштейна за интерес к работе.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрено влияние объемных эффектов на рассеяние света в растворах полимеров. Показано, что при данных размерах макромолекул объемные эффекты уменьшают асимметрию светорассеяния по сравнению с величиной, предсказываемой теорией Дебая.

2. Исследование рассеяния одной фракции полимера в широком интервале углов в принципе позволяет определить не только размеры молекул этой фракции, но и зависимость размеров от молекулярного веса.

3. Показано, что определение размеров макромолекул по отношению интенсивностей света, рассеянного под углами 45 и 135°, а также оценка полидисперсности и разветвленности полимерных молекул методом светорассеяния допустимы лишь в плохих растворителях, где объемными эффектами можно пренебречь.

Примечание при корректуре. После того как настоящая работа была отослана в печать, предсказанное в ней различие в ходе кривых $P^{-1}(\theta)$ для плохих и хороших растворителей было экспериментально подтверждено в работе В. Е. Эскиным и М. Г. Окуневой (Журн. физ. химии, в печати). В указанной работе исследовалась фракция полистирола ($h/\lambda' \approx 1$) в бутаноне и толуоле. Отношение S_0/S_∞ в толуоле (хороший растворитель) к S_0/S_∞ в бутаноне (плохой растворитель) оказалось равным $\Phi \simeq 1{,}6$ в хорошем согласии с предсказаниями теории, из которой для этого случая следует $\Phi \simeq 1{,}7$.

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений

Поступила
15.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye, Journ. Phys. Coll. Chem. 51, 18, 1947.
2. H. Benoit, P. Doty, Journ. Phys. Chem., 57, 958, 1953.
3. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ДАН СССР, 86, 493, 1952; Усп. физ. наук, 49, 501, 1953.
4. G. Porod, Makromolek. Chem., 80, 25, 1949; Zs. Naturforsch., 4a, 401, 1949; O. Kratky, G. Porod, Rec. trav. chim., 68, 1106, 1949.
5. J. Hermans, R. Ullman, Physica, 18, 951, 1952.
6. A. Peterlin, Journ. Polymer Sci., 10, 425, 1953; Makromolek. Chem. 9, 244, 1953.
7. G. Porod, Journ. Polymer Sci., 10, 157, 1953.
8. P. Flory, T. Fox, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 1904, 1951.
9. T. Grimley, Journ. Chem. Phys., 21, 185, 1953.
10. P. Bueche, Journ. Chem. Phys., 21, 205, 1953.
11. B. Zimm, W. Stockmayer, M. Fixman, Journ. Chem. Phys., 21, 1716, 1953.
12. M. Fixman, Journ. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.
13. G. Schulz, H. Cantow, G. Meyerhoff, Journ. Polymer. Sci., 10, 79, 1953.
14. J. Bischoff, V. Desreux, Bull. Soc. chim. belg, 61, 10, 1952; Journ. Polymer Sci., 10, 437, 1953.
15. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, ЖЭТФ, 26, 345, 1954.
16. S. Chinai, Journ. Polymer Sci., 14, 408, 1954.
17. J. Oth, V. Desreux, Bull. Soc. Chim. belg. 63, 285, 1954.
18. S. Chinai, J. Matlack, A. Resnik, R. Samuels, Journ. Polymer Sci., 17, 391, 1955.
19. F. W. Billmeyer, C. B. de Than, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 4763, 1955.
20. A. Peterlin, Journ. Chem. Phys., 23, 2464, 1955.
21. P. Horn, Journ. chim. phys., 47, 660, 1950.
22. H. Benoit, Journ. Polymer Sci., 11, 507, 1955.

THE GEOMETRY OF LINEAR POLYMERS

V. THE SCATTERING OF LIGHT BY POLYMER CLUSTERS AND VOLUME EFFECTS

O. B. Ptitsyn

(Leningrad)

Summary

The influence of volume effects on the light scattering of high polymer solutions is discussed. It has been shown that the volume effects lower the asymmetry of the light scattering for given dimensions of macromolecules as compared with the value predicted by Deby e's theory. A study of the scattering of a fraction of the polymer over a broad range of angular values permits in principle not only to determine the dimensions of the macromolecules of this fraction but also to correlate the dimensions with the molecular weights.

The determination of the macromolecular dimensions from the ratios of the light intensities scattered at angles of 45 and 135° as well as the estimation of the polydispersity and branching of the macromolecules by the method of light scattering have been shown to be valid only for the case of poor solvents for which volume effects are negligible.

ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ АНОДНОГО ЭФФЕКТА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ПОЛУЧЕНИИ АЛЮМИНИЯ*

Л. Н. Антипин и Н. Г. Тюрин

Внешние признаки анодного эффекта, возникающего при электро-изе расплавленных солей, были описаны Лоренцом [1] **. Они заклю-аются в том, что при определенной плотности тока нормальный электро-из внезапно нарушается. Сила тока в электролизере резко падает, а на-ряжение, наоборот, возрастает с 4—5 до 30—60 V. При этом по пери-ерии анода наблюдается интенсивное дугообразование и слышится ха-актерное потрескивание.

Исследование причины возникновения этого явления представляет е только теоретический интерес. При электролитическом производстве люминия анодный эффект отрицательно сказывается на нормальном ежиме процесса. Он вызывает большой непроизводительный расход лектроэнергии, обуславливает неравномерную работу источников по-оянного тока и нарушает тепловой режим ванны. Кроме того, в момент юодного эффекта ванна резко снижает производительность, практически е производя металла. С другой стороны, анодный эффект имеет и поло-ительные стороны. В настоящее время момент его возникновения яв-яется простым и надежным показателем обеднения электролита глино-емом. Выделяемое тепло и пониженная вязкость электролита значительно блегчают обработку ванны (пробивка корки, извлечение угольной «пены»). азрешение ряда практических вопросов, связанных с этим явлением, настоящее время затруднено отсутствием обоснованной теории его воз-икновения.

Несмотря на то что исследованиям анодного эффекта посвящено зна-ительное число работ, в литературе нет единого мнения о причинах его оявления. Если не вдаваться в отдельные детали, то все существующие ипотезы можно разбить на две основные группы:

1. Анодный эффект в алюминиевой ванне возникает при уменьшении онцентрации кислорода в электролите в результате перехода к разряду а аноде ионов фтора [3—10].

2. Причиной анодного эффекта является ухудшение смачиваемости нода электролитов как следствие уменьшения концентрации поверхно-но-активного Al_2O_3 [11—15].

Вторая точка зрения, хотя и является наиболее распространенной, е может удовлетворительно объяснить ряд явлений, связанных с возник-овением анодного эффекта. Например, согласно доводам, приведенным [10], с этих позиций нельзя объяснить тот факт, что на платине анодный ффект не возникает даже при плотности тока 40,3 А/$см^2$, хотя краевой гол смачивания ее криолитом достаточно велик ($\theta = 66°$). В то же время а угольном аноде в криолите, содержащем 15% глинозема, он возникает ри сравнительно невысокой плотности тока ($D = 11,7$ А/$см^2$), хотя кра-вой угол в этом случае имеет меньшее значение ($\theta = 56°$). Кроме того, меются указания [16] на то, что при электролизе полностью обезвожен-

---

* В работе принимал участие С. Ф. Важенин.

** Впервые это явление наблюдал Бунзен в 1854 г. [2].

ного бифторида калия при отсутствии смачивания угольного анода электролитом процесс протекает без всяких осложнений.

Исходя из этого, первая точка зрения представляется более убедительной. Несмотря на то что она имела определенные экспериментальные обоснования и была высказана ранее, она была незаслуженно вытеснена более поздней гипотезой несмачиваемости.

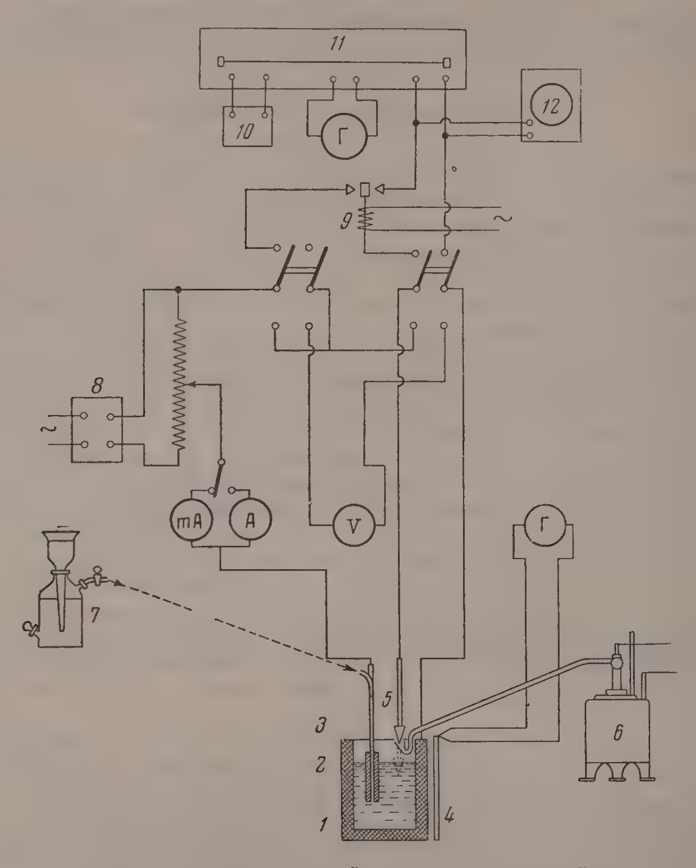


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. *1* — графитовый тигель (электрод сравнения): *2* — полый графитовый катод, *3* — U-образная медная трубка для фторирования анода; *4* — хромель-алюмелевая термопара; *5* — графитовый анод; *6* — электролизер для получения фтора; *7* — источник аргона; *8* — ртутный выпрямитель; *9* — коммутатор; *10* — батарея аккумуляторов; *11* — потенциометр; *12* — электронный осциллограф

Целью данной статьи является попытка показать, на основании некоторых опытов и обсуждения литературных источников, связь между возникновением анодного эффекта и разрядом фторсодержащих ионов.

В настоящее время не может быть сомнений в том, что так называемый «остаточный газ» [17], выделяющийся при анодном эффекте наряду с CO и CO_2, состоит из фторуглеродов и, главным образом, из CF_4 *. Это обстоятельство является безусловным подтверждением участия фтора

* Сомнения в достоверности образования CF_4 [15, 18] были вызваны трудностями при анализе «остаточного газа».

возникновении анодного эффекта. Электрохимические исследования второв настоящей статьи дали дополнительное подтверждение этому.

По общепринятой методике (рис. 1) были сняты поляризационные ривые на угольном, платиновом и железном анодах.

Рис. 2 показывает, что момент возникновения анодного эффекта на гольном электроде (точка *c*) соответствует перегибу на платиновом разрыву цепи на железном электродах (точки *d* и *b*). В последнем случае огруженная в электролит часть анода (конической формы) после выдержи при плотностях тока, отвечающих точке *b*, оказалась совершенно разушенной.

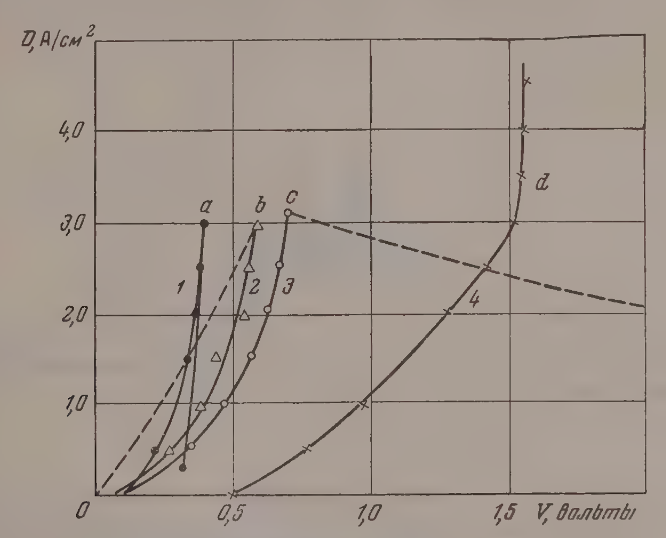


Рис. 2. Поляризационные кривые, снятые на анодах из различных материалов. *1* и *3* — угольный анод; *2* — железный анод; *4* — платиновый анод

Если иметь в виду, что фтор слабо взаимодействует с платиной и легко бразует соединения с железом, то нетрудно найти связь между получеными данными и образованием в газах алюминиевой ванны фторуглеродов.

С целью дополнительного подтверждения участия соединений фтора углеродом в возникновениях анодного эффекта было произведено поерхностное фторирование угольного анода.

Для получения фтора применялась одна из распространенных констукций лабораторного электролизера [16] с бифторидом калия в качестве лектролита. Фторирование производилось при температуре электролиза риолитного расплава в той же печи, в которой находилась ячейка. В печь водилась U-образная медная трубка, один из концов которой был соедиен с источником газообразного фтора, а к отверстию второго подводился гольный электрод (рис. 1). Электрод выдерживался в токе фтора 1, 2, 3 и мин., после чего погружался в криолит-глиноземный расплав. Содеракние глинозема в электролите (10%) было выбрано с таким расчетом, тобы при достигаемых в опыте плотностях тока на обычном угольном лектроде анодный эффект не возникал. При подключении тока к фторированному аноду эффект появлялся при очень малых плотностях тока сопровождался повышенным напряжением и искрением, т. е. обладал семи характерными для него признаками. По истечении определенного ремени он исчезал, и электролиз далее ничем не отличался от нормального. Продолжительность «жизни» анодного эффекта была пропорциональна ремени фторирования.

Приведенные факты свидетельствуют о том, что взаимодействие фтора с угольной поверхностью является основной причиной возникновения анодного эффекта вследствие образования на ней соединений с большим напряжением пробоя *. Пленка этих соединений, изолируя анод от электролита, исключает возможность нормального электролиза. Прохождение тока через границу анод — электролит возможно только в результате пробоя образовавшейся прослойки и искрового разряда. Подтверждением этого служит осциллограмма анодного эффекта (рис. 3), которая является типичной для пробоя диэлектрика.

Отсутствие непроводящих соединений на платиновом аноде не приводит к возникновению анодного эффекта. В случае железного анода фтор

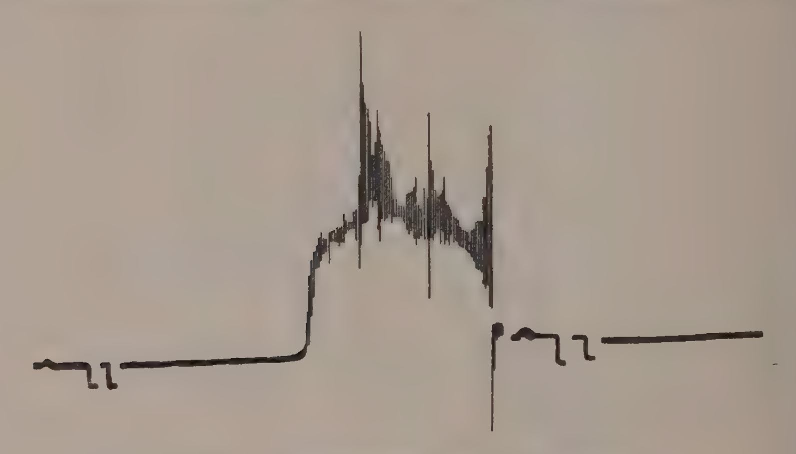


Рис. 3. Осциллограмма анодного эффекта

хотя и реагирует с железом, но это приводит только к разрушению электрода без возникновения эффекта, так как образующиеся соединения не дают достаточно прочной пленки. Сказанное выше свидетельствует о том, что анодный эффект в алюминиевой ванне связан с одновременным наличием в системе углерода и фтора.

Оставалась, однако, неясной роль кислорода в возникновении анодного эффекта. Было обращено внимание на то обстоятельство, что при электролизе бифторида калия анодный эффект возникает только при наличии в электролите влаги (т. е. кислородсодержащих ионов) [16]. После тщательного обезвоживания электролита нагреванием и электролизом анодный эффект не наблюдается, и процесс идет с выделением фтора. В наших опытах это обстоятельство полностью подтвердилось.

Следовательно, в этом случае в момент возникновения анодного эффекта в электродной реакции участвуют не только фтор и углерод, но и разряжающийся на аноде кислород **. Это указывает на возможность образования на поверхности у угольного электрода непроводящего соединения, состоящего из C, F и O. Единственным соединением такого типа оказалось COF_2, обладающее свойствами диэлектрика. Отсутствие анодного эффекта при выделении только одного фтора объясняется низкой температурой процесса (90—100°), которая затрудняет образование CF_4.

* По данным [19] потенциал пробоя слоя CF_4 толщиной 3 *мм* между двумя пластинами диаметром 12 *мм* составляет около 10 kV.

** Разряд только одних ионов кислорода на угольной поверхности при отсутствии разряда фтора анодного эффекта не вызывает.

скорость взаимодействия фтора и углерода становится заметной только при температурах выше 400° [20].

Подобные обстоятельства навели на мысль об изучении поведения угольного электрода в криолитных расплавах в зависимости от содержания в них глинозема.

Для получения электролита, не содержащего ионов кислорода, были использованы реактивы, по возможности, свободные от окислов. Фтористый натрий был взят марки «ч. д. а», а фтористый алюминий (марки

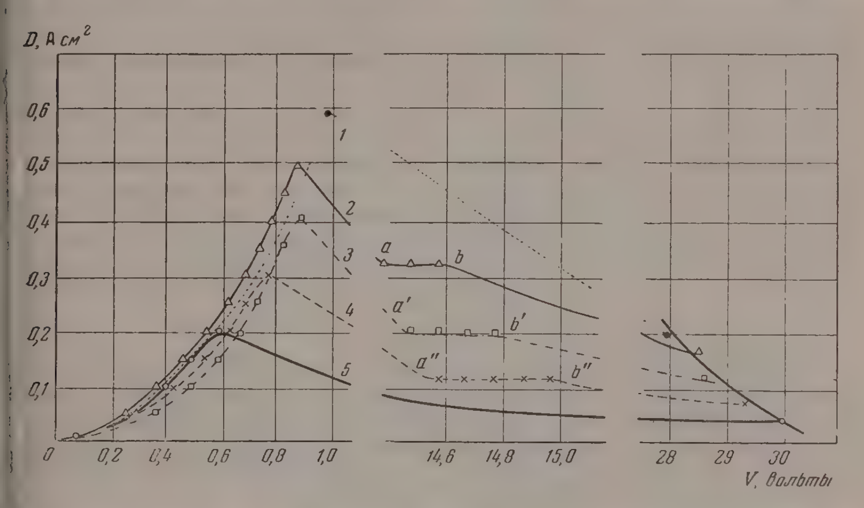


Рис. 4. Зависимость анодных поляризационных кривых от продолжительности предварительного электролиза. *1* — поляризационная кривая, полученная в исходном электролите (0,5% Al_2O_3); *2* — поляризационная кривая после 10 мин. электролиза; *3* — после 20 мин. электролиза; *4* — после 30 мин. электролиза; *5* — после 60 мин. электролиза

. ч.»)— подвергнут двойной сублимации. Для предотвращения взаимодействия расплава с атмосферным кислородом опыт проводился в токе аргона. Имеющееся в электролите небольшое количество кислорода удалось электролизом с применением медного анода с большой поверхностью. Время от времени электролиз прерывался и производилось снятие поляризационных кривых на угольном аноде. Оказалось, что плотность тока, при которой возникает анодный эффект, с увеличением времени электролиза сначала уменьшается, а затем, достигнув величины 0,18 А/*см*², больше не зависит от времени электролиза. Вид кривых при этом последовательно меняется. Если при содержании глинозема более % в момент достижения критической плотности тока наблюдается резкое падение силы тока (рис. 4, *1*), то при уменьшении концентрации падение стало ступенчатым (рис. 4, *2*, *3*, *4*). Ток падает сначала до определенного значения, которое при увеличении напряжения некоторое время остается постоянным, после чего снова падает. Первоначальное падение тока тем больше, чем длительнее электролиз и, следовательно, чем меньше содержание глинозема. При критической плотности тока 0,18 А/*см*² ступенчатое падение тока снова прекращается (рис. 5).

На основании этого можно полагать, что механизм возникновения анодного эффекта различен при больших и малых содержаниях глинозема. В первом случае он, по-видимому, связан с образованием поверхностных соединений типа COF_2, а во втором — CF_4. При каких-то средних концентрациях Al_2O_3 оба процесса идут последовательно.

Высказанные соображения можно подтвердить и термодинамическим расчетом.

Протекающие на аноде реакции могут быть выражены следующими уравнениями:

$$2C + O_2 = 2CO; \quad (1)$$

$$C + O_2 = CO_2; \quad (2)$$

$$C + 2F_2 = CF_4; \quad (3)$$

$$CO_2 + CF_4 = 2COF_2 \quad (4)$$

Для реакций (1), (2) и (3) подсчет напряжений разложения по формуле

$$E = -\frac{\Delta z}{nF}$$

не представляет особых трудностей и выполняется обычным путем *. Численные значения напряжений разложения для этих реакций соответственно равны 1,13; 1,03 и 1,82 V. Что же касается реакции (4), то из-за отсутствия необходимых данных величина напряжения разложения могла быть получена только на основании интерполирования на заданную температуру ее константы равновесия, известной для 300 и 1000° [21]. Полученная таким образом константа при 900° оказалась равной 0,402, а напряжение разложения — 0,104 V.

Все приведенные реакции в процессе электрохимического разложения электролита в алюминиевой ванне являются деполяризующими. Поэтому для того чтобы судить о последовательности образования на аноде соединений CO, CO_2, CF_4 и COF_2 при повышении напряжения на электролизере, необходимо подсчитать потенциалы их образования по отношению к катодному продукту (алюминию).

Напряжение разложения Al_2O_3, подсчитанное для 900° и равное 2,18 V [22], является достаточно точным. Величина напряжения разложения AlF_3, равная 3,4—3,7 V [23], как указывается в [18], по-видимому, завышена вследствие приближенности ее расчета. Однако других более надежных ее значений не имеется. Для целей установления очередности течения реакций (1)—(4) это особого значения не имеет, если ошибка в определении не очень велика.

На основании приведенных данных потенциалы образования на аноде указанных соединений по отношению к алюминию будут равны:

$$CO \quad 2{,}18 - 1{,}13 = 1{,}05 \text{ V};$$

$$CO_2 \quad 2{,}18 - 1{,}03 = 1{,}15 \text{ V};$$

$$CF_4 \quad 3{,}4 - 1{,}82 = 1{,}58 \text{ V};$$

$$COF_2 \quad 1{,}15 - (-0{,}104) = 1{,}254 \text{ V}.$$

Из этих данных следует, что при наличии в электролите достаточно большого количества глинозема, следующим после CO и CO_2 является процесс образования COF_2.

Исходя из приведенного расчета, можно объяснить ступенчатый характер кривых на рис. 4.

Кривая *1* отвечает достаточно большой концентрации Al_2O_3. Поэтому появление анодного эффекта в этих условиях связано с образованием COF_2. При уменьшении концентрации глинозема потенциал образования COF_2 растет. При каком-то содержании Al_2O_3 он становится положительнее потенциала CF_4. В этом случае в первую очередь будет происходить образование CF_4 как следствие разряда ионов фтора на свободных от адсорбированного кислорода участках угольной поверхности. Так

* Для расчета были использованы данные [24].

участков будет тем больше, чем меньше в электролите ионов кислорода. Образовавшийся CF_4 изолирует поверхность анода только на этих участках. Следовательно, скачок напряжения и падение силы тока в момент разряда ионов фтора будут находиться в обратной зависимости от концентрации глинозема (точки *a*, *a'* и *a''*). Повышение напряжения после достижения точек *a*, *a'* и *a''* не изменяет силы тока до момента возникновения COF_2 (точки *b*, *b'* и *b''*). Это соединение изолирует оставшиеся участки поверхности анода, и сила тока падает до минимума при резком скачке напряжения *. При какой-то малой концентрации глинозема потенциал COF_2 становится настолько положительным, что образование CF_4 происходит, практически, на всей поверхности сразу. В результате этого площадка *ab* на кривой *5* исчезает. Эта кривая отражает, по-видимому, процесс возникновения анодного эффекта только за счет образования CF_4.

В условиях промышленного электролиза анодный эффект возникает при сравнительно высоких содержаниях глинозема (1—2%). Поэтому его причиной следует считать образование COF_2. Отсутствие этого соединения в анодных газах не является препятствием для такого объяснения. Из литературы известно [21], что при высоких температурах COF_2 полностью распадается по реакции

$$2COF_2 = CO_2 + CF_4.$$

Это, в известной мере, подтверждается анализом анодных газов на ванне [7]. Соотношение в них CO_2 и CF_4 не сильно отличается от единицы.

Сравнение анодных поляризационных кривых, снятых коммутаторным и компенсационными методами (рис. 2, кривые *1* и *3*), показывает, что резкий рост напряжения при анодном эффекте определяется величиной IR, т. е. он связан с увеличением переходного сопротивления на границе анод — электролит. Следовательно, напряжение анодного эффекта определяется, в основном, величиной, необходимой для пробоя образующегося на электроде непроводящего слоя. Исходя из величины потенциала пробоя фторуглеродов и считая ее пропорциональной высоте пробиваемого слоя, можно примерно оценить толщину образовавшейся на аноде изолирующей пленки. Приняв по данным [19] потенциал пробоя трехмиллиметрового слоя фторуглеродов равным 10 000 V и напряжение анодного эффекта — 30 V, найдем толщину анодной изоляции равной

$$h = \frac{3 \cdot 30}{10000} = 10^{-2} \text{ мм}.$$

Полученная величина во много раз превышает толщину мономолекулярного слоя, что, по-видимому, свидетельствует о взаимодействии фтора с углеродом и кислородом не только на поверхности анода, но и в его толще.

В связи с тем, что электрод при анодном эффекте покрывается качественно другим веществом, поверхностное натяжение на границе анод — электролит меняется. Поэтому наблюдаемая во время этого явления несмачиваемость электрода есть следствие его возникновения, а не его причина, как это утверждают некоторые авторы [11—15].

Из рассмотренного частного примера появления анодного эффекта в криолит-глиноземных расплавах, можно, по-видимому, сделать вывод об общих причинах, вызывающих анодный эффект и в других случаях (например, в $PbCl_2$, в безводном $KF \cdot HF$ на никелевом аноде и др.). Его возникновение возможно в тех случаях, когда выделяющееся вещество при взаимодействии с материалом анода дает достаточно прочную пленку соединения, не проводящего ток.

---

* Следует отметить, что эти рассуждения являются качественными, так как кривые на рис. 4 искажены величиной IR. В описываемых опытах омическое сопротивление ячейки не определялось.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что причиной возникновения анодного эффекта в алюминиевой ванне является взаимодействие выделяющегося фтора с поверхностью угольного электрода.

2. Высказано предположение о том, что при анодном эффекте в криолит-глиноземных расплавах на поверхности угольного анода образуются соединения COF_2 и CF_4.

3. Общей причиной возникновения анодного эффекта в различных электролитах следует считать образование на поверхности электрода токонепроводящего слоя, возникшего в результате взаимодействия выделяющегося продукта с материалом анода.

4. Связанная с анодным эффектом несмачиваемость электрода является следствием образования на аноде нового вещества и не может служить основной причиной возникновения анодного эффекта.

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова

Поступила
3.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Lorenz, Elektrolyse geschmelzener Salze, B. III, 1906.
2. R. Bunsen, Pogg. Ann., **92**, 251, 1854.
3. W. Muthmann, H. Höffer, Z. Weiss, Ann. d. Chem., **320**, 231, 1902.
4. L. Winteler, Die Aluminium Industrie, Braunschweig, 1903.
5. В. Шишкин, Zs. Elektrochem., **33**, 83, 1927.
6. G. Flusin, Houille blanche, **10**, 263, 1911.
7. Ж. Прюво, Теория электролиза алюминия, Монтажпроект, алюминий, Л., 1934.
8. В. М. Гуськов, Металлург, **10**, 78, 1934.
9. Ю. В. Баймаков, Электролиз в металлургии, Металлургиздат, т. II, 1944.
10. Ю. А. Абрамов, М. М. Ветюков, И. П. Гупало, А. А. Костюков, Л. Н. Ложкин, Теоретические основы электрометаллургии алюминия. Металлургиздат, 1953.
11. K. Arndt, H. Probst, Zs. Elektrochem., **29**, 323, 1923.
12. K. Arndt, Zs. Elektrochem., **33**, 236, 1927.
13. H. Wartenberg, G. Wehner, Zs. Elektrochem., **41**, 448, 1935.
14. А. И. Беляев, Физико-химические процессы при электролизе алюминия, Металлургиздат, 1947.
15. А. И. Беляев, М. Б. Рапопорт, Л. А. Фирсанова. Электрометаллургия алюминия, Металлургиздат, 1953.
16. W. Fredenhagen, S. Krefft, Zs. Elektrochem., **35**, 670, 1929.
17. В. П. Машовец, М. Ф. Дограмаджи, Е. М. Флеринская, Журн. прикл. химии, **25**, 955, 1952.
18. В. П. Машовец, Электрсметаллургия алюминия, ОНТИ, 1938.
19. Фтор и его соединения. под ред. Дж. Саймонса, т. I, ИИЛ, 1953.
20. С. А. Вознесенский, Химия фтора, ОНТИ, Химтеорет. 1937.
21. O. Ruff, S. C. Li, Zs. anorg. alleg. Chem., **242**, 1939.
22. В. С. Лященко, Металлург, **10**, 95, 1936.
23. P. Drossbach, Zs. Elektrochem., **42**, 144, 1936.
24. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Термохимические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949.

THE CAUSES OF THE ANODIC EFFECT IN THE ELECTROLYTIC PRODUCTION OF ALUMINUM

L. N. Antipin* and *N. G. Turin

(*Sverdlovsk*)

Summary

On the basis of experimental evidence obtained in this study and analysis of published data it has been concluded that the anodic effect in cryolite alumina melts owes its appearance to the discharge of fluorine containing ions at the anode. It has been suggested that the compounds COF_2 and CF_4 may form at the carbon anode. The nonwettability effect observed at the anode is caused by the presence of these substances on its surface.

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ ГРАФИТОВЫХ АДСОРБЕНТОВ НА АДСОРБЦИЮ И ТЕПЛОТУ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ГЕКСАНА

Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина и Г. Г. Муттик

В работе [1] изучалась адсорбция и теплота адсорбции паров гексана а сажах и влияние на адсорбцию химической и кристаллографической ›однородности поверхности сажи. Настоящая работа посвящена изуче- ию влияния на адсорбцию и теплоту адсорбции паров гексана пористо- и графитовых тел. При этом интересно было исследовать, во-первых, астолько крупнопористый образец, чтобы первичная адсорбция на нем метно не отличалась от адсорбции на непористом образце сажи, а от- ичия проявились бы лишь во вторичных процессах капиллярной конден- ции, и, во-вторых, настолько тонкопористый образец, чтобы влияние жения пор сильно сказывалось на первичном адсорбционном процессе. к как получаемые обычным способом крупнопористые активные угли держат значительное количество тонких пор, то в качестве первого разца нами был выбран крупнопористый «искусственный уголь», по- ченный прессованием непористой сажи. В качестве второго образца л выбран однороднотонкопористый активный уголь. Эти пористые ад- рбенты сопоставлялись с непористыми, поверхность которых была об- ботана таким же образом.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ И ОБРАБОТКА ОБРАЗЦОВ

Автоматический самопишущий адсорбционный ка- риметр с постоянным теплообменом. Нами был применен ад- бционный калориметр с постоянным теплообменом (модель 1953 г.), аналогичный рбционному калориметру с постоянным теплообменом лаборатории адсорбции сковского университета (модель 1947 г.), описанному ранее в работах [2, 3]. Изме- ние температуры производилось термометром сопротивления, включенным в схему ста Уитстона. При помощи дифференциального фотореле и самописца осуществлялась оматическая запись температурного хода калориметра. Регулировка температуры олочки в соответствии с режимом постоянного теплообмена осуществлялась при по- щи термометров сопротивления, включенных в мост Уитстона, и управляемого им атронного фотореле так же, как и в [2, 3].

В отличие от ранее описанной конструкции (модель 1947 г.) в примененном в этой боте калориметре управляемая керосиновая оболочка заменена массивной медной олочкой. Кроме того, калориметр вместе с этой первой управляемой оболочкой поме- н во вторую управляемую оболочку, которая также сделана из красной меди. Внут- этой второй оболочки помещены все постоянные сопротивления плечей измеритель- о и двух регулировочных мостов Уитстона.

Калориметр вместе с обеими оболочками помещен в двустенную рубашку, сквозь рую проходит вода, термостатированная ультратермостатом. Разрез и план кало- иетра изображены на рис. 1. Собственно калориметр, как и в старой модели лабора- ии адсорбции МГУ, представляет собой медный стакан *1* с плотно насаженной на о медной трубкой *2*. Внутрь стакана вводится стеклянная гильза с адсорбентом. На ужной поверхности стакана имеется четырехзаходная спиральная канавка, в ко- ую при изготовлении калориметра укладываются изолированные бакелитовым ла- измерительный платиновый термометр сопротивления (диаметр проволоки 0,05 *мм*, ротивление около 100 Ω) и константановый нагреватель, служащий для калиб- ки калориметра. После укладки термометра и нагревателя стакан калориметра за- ссовывается в медную трубку, на внешней поверхности которой имеется двухза- ная спиральная канавка, в которой помещается регулировочный термометр кало- иетра, изолированный также бакелитовым лаком.

Собранный калориметр на трех текстолитовых стойках прикреплен к дну первой оболочки. Выводы от термометров и нагревателя, сделанные медным проводом диаметром 0,5 *мм*, проходят сквозь дно первой и второй оболочек калориметра к катушкам соответствующих мостов.

Первая оболочка представляет собой толстостенный медный стакан с привернутым к нему дном. На внешней поверхности первой оболочки имеются шестизаходные спиральные канавки. В этих канавках помещаются регулировочный термометр первого регулировочного моста, нагреватель первой оболочки и термометр управления вторым регулировочным мостом. Оба термометра сделаны из платиновой проволоки диаметром 0,05 *мм*, сопротивление каждого из них составляет около 110—120 Ω.

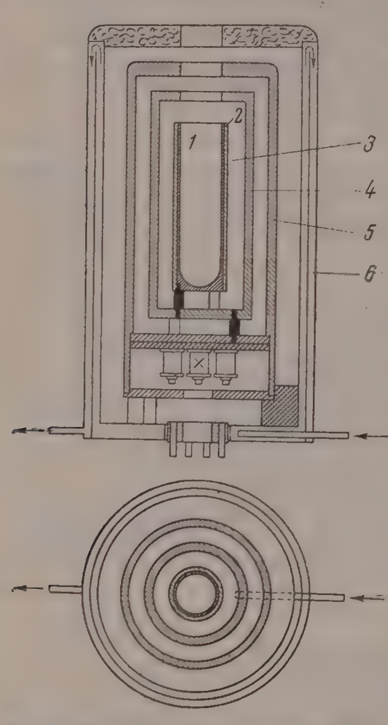


Рис. 1. Разрез и план микрокалориметра. *1* — медный стакан; *2* — медная трубка; *3* — калориметр; *4* — первая оболочка; *5* — вторая оболочка; *6* — термостатированная рубашка

Первая оболочка на текстолитовых стойках установлена на медном диске. С другой стороны к этому диску прикреплена текстолитовая панель, на которой укреплены катушки сопротивлений всех мостов. Первая оболочка вместе с этими катушками вводится снизу во вторую оболочку и укрепляется в этом положении тремя винтами (на рисунке они не видны). На внешней поверхности второй оболочки имеются четырехзаходные канавки для регулировочного термометра и нагревателя второй оболочки.

Нижний отсек второй оболочки, в котором помещены катушки мостов, снизу закрывается крышкой. В этой крышке имеются отверстия для вывода проводов от мостов. Кроме того, одно отверстие предназначено для того, чтобы через него вводить сменную катушку измерительного моста. Каждая такая катушка предназначена для определенного интервала температур (здесь и на рис. 2 эта катушка отмечена крестиком).

Электрическая схема калориметра приведена на рис. 2. Наблюдение за температурным ходом калориметра может осуществляться как вручную, приведением измерительного моста в равновесие при помощи магазина сопротивления R_1, так и автоматически. В последнем случае свет от осветителя, отраженный зеркальцем гальванометра $Г_1$, попадает на дифференциальное фотореле 6*. Если один из фотоэлементов освещается больше другого, то сигнал дифференциального реле заставляет передвинуться реохорд самописца. Это движение реохорда будет продолжаться до тех пор, пока измерительный мост не придет в равновесие, и свет, отраженный от измерительного гальванометра, не будет одинаково освещать фотоэлементы дифференциального фотореле.

В измерительный мост был включен гальванометр *КС* фирмы Кипп и Зонен с чувствительностью 0,05—0,25·10^{-6}V/*мм*/*м*.

Регулировочная схема первой оболочки обеспечивает постоянный теплообмен калориметра, т. е. такие условия, при которых выделение тепла термометрами сопротивления постоянно компенсируется равным отводом тепла от калориметра за счет того, что температура оболочки автоматически держится несколько ниже температуры калориметра. Регулировочная схема состоит из регулировочного моста, имеющего два термометра сопротивления (один из них находится при температуре калориметра, а другой при температуре первой оболочки) и гальванометра $Г_2$ — здесь был применен гальванометр A_1 фирмы Кипп и Зонен с чувствительностью 0,6 —1,25·10^{-6} V/*мм*/*м*; тиратронного фотореле 5 ** и нагревателя первой оболочки. При помощи магазина сопротивлений R_2 подбирается такая разность температур между калориметром и оболочкой, которая обеспечивает достаточно малый температурный ход калориметра (в идеальном случае нулевой).

Регулировочная схема второй оболочки имеет аналогичное устройство и состоит из регулировочного моста с гальванометром $Г_3$ марки МП-21-1 с чувствительностью 1,9—6,6·10^{-6}V/*мм*/*м*, тиратронного реле *4* и нагревателя второй оболочки. Один из ре

* Схема дифференциального фотореле аналогична описанной в [2, 3].

** Схема тиратронного реле аналогична описанной в [2,3].

гулировочных термометров находится при температуре первой оболочки, другой — при температуре второй оболочки.

Внешняя жидкостная рубашка калориметра термостатируется с точностью до ±0,02°. Для обеспечения постоянства нулевого положения гальванометров и надежной работы приборов, находящихся вне оболочки калориметра, комната, в которой расположен калориметр и адсорбционная установка, термостатируется с точностью до ±0,15°. При нулевом ходе калориметра температура обеих внутренних управляемых оболочек поддерживается постоянной с точностью до нескольких десятитысячных долей градуса. Все это обеспечивает стабильную работу калориметра и высокую его чувствительность. Термометрическая чувствительность этой модели калориметра составляет $\cdot 10^{-5}$°*. Теплоемкость калориметра приблизительно равна кал/град., поэтому калориметрическая чувствительность составляет $2\cdot10^{-3}$ *кал*, что при обычном количестве адсорбента 10 *г* соответствует $2\cdot10^{-4}$ *кал* на 1 *г* адсорбента. Калибровка этого калориметра производилась так же, как и калориметра модели 1947 г.

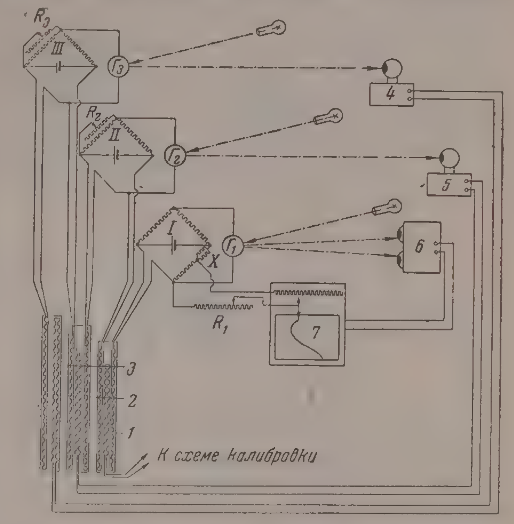


Рис. 2. Электрическая схема микрокалориметра. *1* — калориметр; *2* — первая оболочка; *3* — вторая оболочка; *4*, *5* — фотореле; *6* — дифференциальное фотореле; *7* — самописец

Преимуществом данного микрокалориметра по сравнению со старой моделью лаборатории адсорбции является замена жидкостной оболочки медными блоками, что значительно сократило размеры калориметра, упростило и сделало более стабильной его работу, так как отпала необходимость в перемешивании жидкости. Кроме того, было обеспечено более надежное расположение термометров сопротивления (на медных блоках) и отпала необходимость отдельно термостатировать мосты. При условии малой тепловой инерционности катушек мостов помещение их во внешней управляемой оболочке, а не в термостате, не вызывает осложнений в режиме калориметра.

Адсорбционная установка с капиллярной микробюреткой для измерения адсорбции паров в калориметре. Для измерения дифференциальной теплоты адсорбции надо с большой точностью измерять малые величины прироста адсорбции Δa. Наиболее удобен и точен при работе с парами жидкостный объемный метод с капиллярной микробюреткой, примененный В. П. Древингом, А. В. Киселевым и Ю. А. Эльтековым [4, 5].

Схема адсорбционной установки изображена на рис. 3. Она включает гильзу с адсорбентом *1*, U-образный манометр *2*, балон со ртутью известной емкости *3*, манометр Мак-Леода *4*, две капиллярные микробюретки *5* и *6*, ампулы с адсорбатом *7* и ртутные затворы *9 — 16*.

Затворы указанной на схеме конструкции, предложенной В. П. Древингом, представляют собою компактное устройство высотой не более 20 *см* с небольшим количеством ртути (20—25 *см*³). Продвижение ртути в них ограничивается хорошо пришлифованными клапанами (двумя — в верхнем положении и одним — в нижнем). Смазка в таких затворах совершенно не применяется, что позволяет работать с углеводородами.

В адсорбционную гильзу, нижняя часть которой входит в калориметр, помещается через верхнюю ее часть адсорбент, после чего гильза запаивается (линия отпайки указана на схеме пунктиром). Для уменьшения мертвого пространства в гильзу вставляются стеклянных пыжа, нижний пыж имеет в середине канал для прохода пара к адсорбенту. Наличие калиброванного объема *3* позволяет определять все объемы отдельных частей установки, что необходимо для учета количества газа, оставшегося в мертвом объеме.

Малые давления паров p измерялись манометром Мак-Леода ($p = 1{,}7\cdot10^{-4}h^2$ *мм рт. ст.*, h — высота столбика ртути в капилляре манометра в миллиметрах), большие

* Она несколько меньше, чем у калориметра лаборатории адсорбции, описанного в [2,3], за счет того, что в данном калориметре был применен менее чувствительный гальванометр в измерительном мосте.

давления измерялись при помощи U-образного манометра и катетометра КМ-5 с точностью до 0,03 *мм*.

Капиллярные микробюретки *5* и *6* представляют собою калиброванные строго цилиндрические капилляры различных диаметров (капилляр *5* диаметром 1,5 *мм*, капилляр *6* диаметром 2,5 *мм*). При помощи охладительной смеси гексан из ампулы *7* перево-

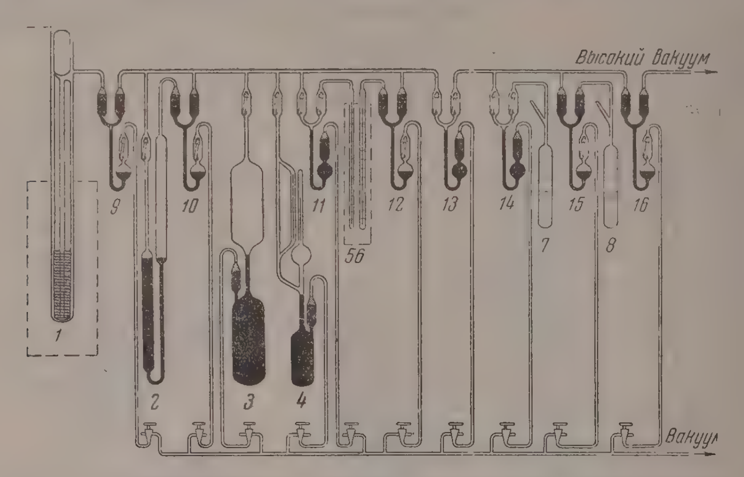


Рис. 3. Схема адсорбционной установки с капиллярной микробюреткой

дится в капиллярные бюретки. После этого под них подводится термостат из прозрачного плексигласа, через который пропускается вода из ультратермостата. Капилляры термостатируются с точностью до $\pm 0{,}02°$. Наблюдение за уровнем мениска жидкости в капилляре ведется при помощи катетометра КМ-5. Точность отсчета при измерении высоты составляет 0,01 *мм*, что при диаметре капилляра в 1,5 *мм* соответствует $2 \cdot 10^{-5}$ *г*. При навеске адсорбента около 10 *г* это обеспечивает чувствительность в $2 \cdot 10^{-6}$ *г* адсорбата на 1 *г* адсорбента (2 γ /*г*).

О б ъ е м н а я у с т а н о в к а д л я о п р е д е л е н и я н и з к о т е м п е р а т у р н о й а д с о р б ц и и п а р о в а з о т а. Величина поверхности образцов определялась по низкотемпературной адсорбции паров азота, для чего была построена вспомогательная газовая объемная установка. Устройство последней аналогично описанным в [6,7]. Для определения упругости паров азота при температуре используемого жидкого азота применялся азотный термометр с силикагелем, схема которого приведена на рис. 4. Она включает U-образный манометр *1* длиной около 1 *м* с измерительной шкалой *2*, отросток *3*, через который термометр заполняется азотом, ампулу с силикагелем *4* и маленькую ампулку *5*, опускаемую в термостат с жидким азотом. При заполнении термометра азотом отросток *3* припаивается к азотной установке через перетяжку, после чего силикагель (около 1 *г*) откачивается при нагревании до высокого вакуума. Затем под ампулу с силикагелем *4* подставляется сосуд Дьюара с жидким азотом, и термометр заполняется азотом при давлении 100—200 *мм*. При этом силикагель адсорбирует большое количество азота. Далее термометр отпаивается от установки через перетяжку отростка *3*. Сосуд Дьюара из-под ампулы с силикагелем убирается и в термометре создается давление азота 1500—2000 *мм*. Такое устройство позволяет создать в термометре большое избыточное давление азота, которое при погружении ампулы *5* в термостат с жидким азотом обеспечивает образование в ней чистого жидкого азота в количестве, достаточном для надежного определения упругости его насыщенных паров p_s. Кроме того не надо заботиться о периодическом заполнении такого термометра.

Рис. 4. Схема азотного термометра

О б р а з ц ы а д с о р б е н т о в и и х п о д г о т о в к а. В качестве образцов для получения однороднокрупнопористого «угля» путем спрессования порошка шаровидными непористыми частицами нами были выбраны образцы сажи Р-33. Сажа Р-33 описана в литературе [8]как одна из обладающих крупными и весьма однородными шаровидными частицами с наименее окисленной и наименее шероховатой поверхностью

диаметр частиц сажи Р-33 у максимума кривой распределения составляет около 1600 Å, внешняя удельная поверхность по электронно-микроскопическим данным составляла около 19,4 $м^2/г$ [9]. Образцы термической сажи Р-33 были получены от Л. В. Радушкевича. Они были им прокалены при температуре около 1000° в токе водорода в течение час. Один из них представлял рыхлый порошок, другой был им спрессован под давлением в 800 $кг/см^2$.

Для обоих этих образцов сажи мы определили величину удельной поверхности s по БЭТ при помощи низкотемпературной адсорбции паров азота. Для неспрессованного образца s = 15, 85 $м^2/г$, для спрессованного s = 18,4 $м^2/г$*. Эти величины близки к внешней поверхности сажи Р-33, определенной под электронным микроскопом, что указывает на отсутствие пор.

За образец тонкопористого активного угля нами был взят уголь, полученный активированием сахарного кокса в токе CO_2 при 1000° до обгара в 45%, после чего он был подвергнут прокаливанию при 1700° в токе водорода. Этот образец исследовался в работе [10], в которой он сравнивался с непористым образцом сажи Сферон-6 с однородной поверхностью, обработанным в тех же условиях и описанным в работе [1].

Нормальный гексан применялся такой же, что и в работе [1].

АДСОРБЦИЯ И ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ НА НЕСПРЕССОВАННОМ И СПРЕССОВАННОМ ОБРАЗЦАХ САЖИ

Исследование адсорбции паров на спрессованных сажах проводилось в нескольких работах. Карман и Раал [11] изучали сажу карболак, имеющую частицы очень малых размеров (около 40 Å). В этом случае прессование сажи привело к резкому изменению изотермы адсорбции не только в области высоких относительных давлений p/p_s, но и в начальной части, что свидетельствовало о появлении значительного числа тонких пор в полученном спрессованном образце. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и А. В. Киселев [12] исследовали в этом отношении сажу Сферон-6, размеры частиц которой составляли около 300 Å. При переходе от неспрессованного образца к спрессованному изотерма адсорбции в начальной части не изменилась, как и в случае кремнезема Линде с частицами близких размеров в работе [11]. В области высоких относительных давлений в случае спрессованного образца наблюдался хорошо воспроизводимый гистерезис. Такие же результаты были получены позже в работе [13].

Применив в настоящей работе более точную методику, чем в предыдущих работах, мы смогли провести более подробное исследование изотерм адсорбции, а также провести измерение дифференциальных теплот адсорбции на неспрессованной и спрессованной сажах.

Изотермы адсорбции гексана на неспрессованном и спрессованном образцах сажи в обычном масштабе приведены на рис. 5. Из рисунка видно, что изотерма адсорбции на неспрессованном образце (кривая *1*) вначале проходит очень низко, что связано с малой величиной удельной поверхности. Вблизи же оси относительных давлений $p/p_s = 1$ наблюдается резкий рост сорбции. Этот рост вызван тем, что даже свободно насыпанная рыхлая сажа уже представляет собой некоторое пористое тело, так как между частицами сажи образуются полости, которые заполняются раньше, чем p/p_s достигнет значения единица. Так как частицы сажи расположены беспорядочно, имеются полости различных размеров, и изотерма адсорбции имеет типичный для неоднороднопористых образцов вид — изотерма адсорбции асимптотически приближается к оси $p/p_s = 1$ (четвертый структурный тип). С этим явлением капиллярной конденсации в зазорах между частицами вблизи $p/p_s = 1$ всегда надо считаться при изучении адсорбции на тонких порошках непористых адсорбентов.

При переходе к спрессованной саже (кривая *2*) изотерма адсорбции в начальной части не изменяется. Однако в области больших относительных давлений изотерма адсорбции имеет уже совсем иной вид, чем на неспрессованном образце. В области $p/p_s = 0{,}88 \div 0{,}97$ наблюдается четко воспроизводимый гистерезис. Изотерма сорбции имеет здесь крутой

* Спрессованный образец был получен из другого исходного образца сажи Р-33.

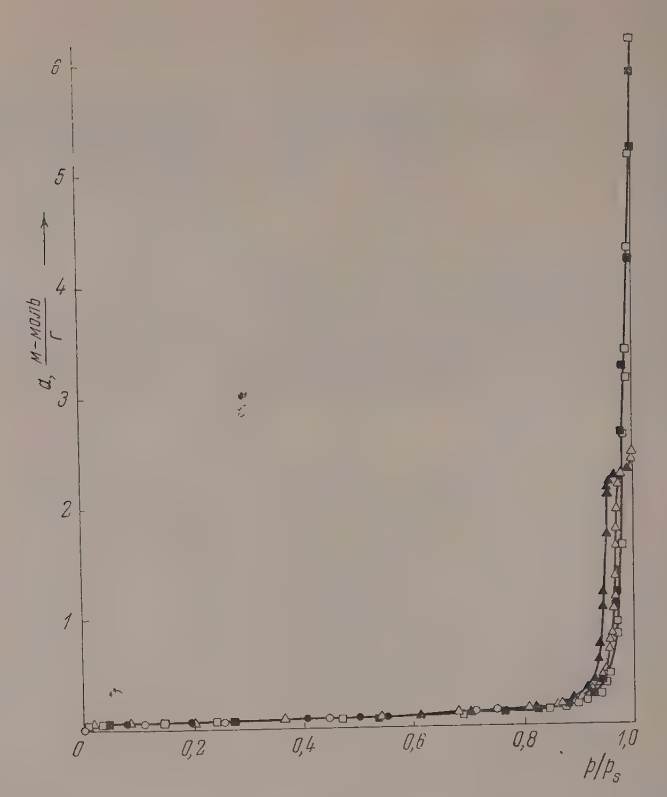


Рис. 5. Изотермы адсорбции паров гексана. □ — на неспрессованной; ○ △ — на спрессованной сажах Р-33. Здесь и далее черные точки — десорбция

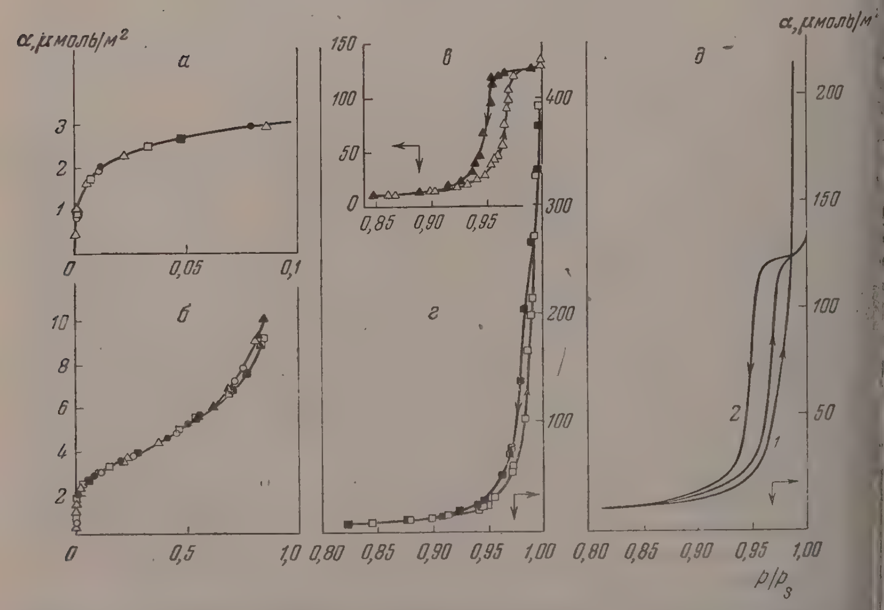


Рис. 6. Абсолютные изотермы адсорбции паров гексана: 1 — на неспрессованной; 2 — на спрессованной сажах Р-33 (в различных масштабах). Обозначения те же, что на рис. 5

подъем в узком интервале p/p_s (сорбционная ветвь вблизи $p/p_s = 0{,}97$, десорбционная ветвь вблизи $p/p_s = 0{,}95$). Выше $p/p_s = 0{,}97$ изотерма сорбции круто загибается вправо. Такой вид изотермы сорбции характерен для капиллярной конденсации в случае однороднокрупнопористых образцов (второго структурного типа [14]).

Изученная спрессованная сажа является однороднопористым образцом потому, что под воздействием высокого давления частицы сажи сблизились и образовали весьма плотную упаковку со средним координационным числом $n \approx 8$ [9]. Так как исходная сажа является весьма одно-однодисперсной, то образованные полости также должны быть однородными, что подтверждается характером изотермы сорбции и десорбции.

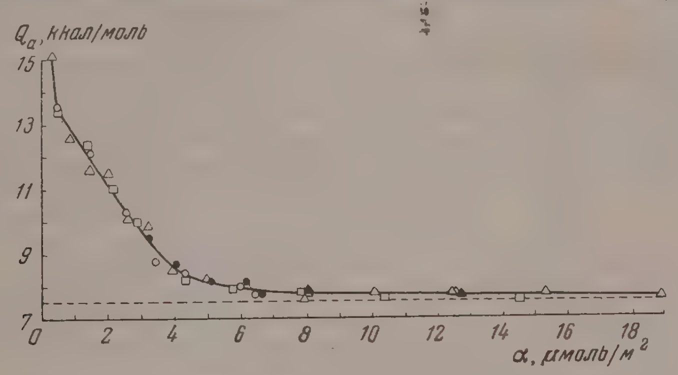


Рис. 7. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции от абсолютного адсорбированного количества гексана на неспрессованной и на спрессованной сажах Р-33. Пунктир — скрытая теплота конденсации гексана. Обозначения те же, что на рис. 5

Детальное сопоставление различных участков изотерм адсорбции на неспрессованном и спрессованном образцах приведено на следующем рис. 6. Так как образцы были получены из различных партий и величины их удельной поверхности несколько отличались, было проведено сопоставление абсолютных изотерм (в расчете на 1 $м^2$ поверхности, определенной по низкотемпературной адсорбции паров азота). Из рис. 6, *а* и 6, *б* видно, что, начиная от $p/p_s = 0{,}001$ и до $p/p_s = 0{,}6$, т. е. в чисто адсорбционной области, изотермы адсорбции на обоих образцах обратимы и полностью совпадают между собою. Изменение пористости при переходе от неспрессованного к спрессованному образцу совершенно не сказывается на этой части изотермы. Усиления адсорбционного потенциала не наблюдается. Это подтверждается измерениями дифференциальной теплоты адсорбции паров гексана на обоих образцах, результаты которых приведены на рис. 7. Теплоты адсорбции на обоих образцах в пределах точности измерений совпадают *.

Выше $p/p_s = 0{,}6$ изотермы адсорбции, оставаясь обратимыми, начинают расходиться, причем изотерма адсорбции на спрессованном образце располагается выше. Участки изотерм выше $p/p_s = 0{,}85$ для спрессованного и неспрессованного образцов приведены соответственно на рис. 6, *в* и 6, *г*. Изотермы адсорбции приведены в одинаковых масштабах, однако сдвинуты одна по отношению к другой, так как близость десорбционной ветви на неспрессованном образце к адсорбционной ветви на

* Падение теплоты адсорбции в мономолекулярной области связано с тем, что эти образцы не графитированы прокаливанием выше 1500°, так же как и сажа Сферон-6, прогретая при 950° в вакууме в [1].

спрессованном образце и большое число точек сильно затрудняют рассмотрение кривых. Обе эти части изотерм сопоставлены на рис. 6, *д* без нанесения экспериментальных точек (десорбционная ветвь для неспрессованного образца, чтобы не загромождать чертежа, здесь не приведена).

Из рис. 6, *в* — 6, *д* видно, что изотерма адсорбции на неспрессованном образце остается обратимой до $p/p_s = 0{,}91$, после чего имеет место узкий гистерезис, характерный для неоднороднопористых адсорбентов. Изотерма адсорбции на спрессованном образце обратима до $p/p_s = 0{,}88$, затем наблюдается гистерезис, уже описанный выше.

Как можно представить пору в таком спрессованном из отдельных частиц адсорбенте? В соответствии с представлениями теории корпускулярной структуры адсорбентов — гелей [15, 16] это полость, имеющая некоторое количество отверстий — горл, сообщающих ее с другими такими же полостями. Заполнение и освобождение такой «бутылкообразной полости с несколькими горлами» должно наблюдаться при различных относительных давлениях, т. е. должен иметь место гистерезис. Так как части полости, находящиеся вблизи контакта частиц, имеют клиновидную форму, то заполнение и освобождение их происходят обратимо. Поэтому расхождение изотерм на спрессованном и неспрессованном образцах начинается не с начала гистерезиса, но еще в обратимой части, выше $p/p_s = 0{,}61$.

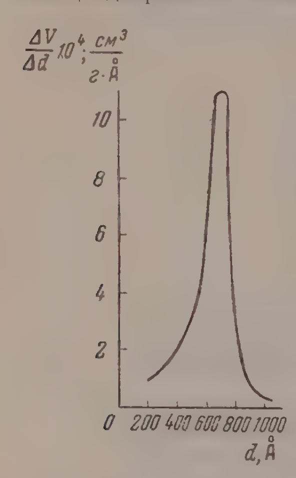


Рис. 8. Кривая распределения объема пор по диаметрам спрессованного образца сажи Р-33

При помощи термодинамического метода [17] был проведен расчет величины поверхности адсорбционной пленки s', образующейся на спрессованной саже к началу капиллярной конденсации. Величина поверхности пленки s_1' в области обратимой части изотермы на спрессованном образце, соответствующей заполнению клиновидных частей пор вокруг мест контакта шаров (рассчитанная от начала расхождения обратимых изотерм), составляет 3,7 *м²/г*. Величина s_2' в области гистерезисной петли составляет 14,0 *м²/г*. В сумме это составляет $s' = 17{,}7$ *м²/г*. Эта величина s' хорошо согласуется с величиной удельной поверхности самой сажи, полученной из изотермы адсорбции паров азота: $s = 18{,}4$ *м²/г*. Таким образом для столь крупнопористого образца, представляющего довольно однородный ансамбль крупных шаровидных частиц, можно проследить различные стадии капиллярной конденсации паров.

Отношение объема жидкости v_s, сорбированного при насыщении, т. е. объема пустот в спрессованном образце, к общему объему, занятому в нем ансамблем шаров, позволяет оценить среднее координационное число n [15, 16], которое оказывается равным 7,4, т. е. близко к $n \approx 8$, соответствующему модели этого спрессованного образца [9].

На основании десорбционной ветви изотермы сорбции на спрессованном образце по формуле Томсона была рассчитана далее кривая распределения пор по диаметрам (рис. 8). Эта кривая указывает на однородность пористости в таком спрессованном образце. При расчете диаметров по формуле Томсона для такой формы пор (зазоров между шариками сажи) из десорбционной ветви мы получаем величины диаметров «горл» полостей, поскольку именно в этих горлах образуется шаровидный мениск наибольшей кривизны, запирающий более широкую внутреннюю часть полости. Диаметр, соответствующий максимуму кривой распределения, составляет 700 Å. Расчеты диаметров горл правильно упакованных оди-

наковых шаров, выполненные в лаборатории адсорбции Московского университета А. П. Карнауховым, позволяют оценить средний диаметр горл через отношение объема пустот к поверхности частиц по формуле $d = 2{,}86\, v_s / s$, численный коэффициент которой мало зависит от n. В нашем случае это дает для d около 500 Å. Для правильной упаковки одинаковых шаров с $n=8$ $d=0{,}225D$, что для $D=1600$ Å дает около 400 Å т. е. несколько меньшую величину в соответствии с тем, что принятое в этом расчете значение $n = 8$ несколько больше действительного среднего значения $n = 7{,}4$.

Дальнейшие уточнения требуют раздельного учета как капиллярной конденсации, так и полимолекулярной адсорбции, продолжающей развиваться на оставшихся свободными поверхностях жидких пленок в зазорах между частицами сажи.

АДСОРБЦИЯ И ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ НА ТОНКОПОРИСТОМ УГЛЕ

Поскольку основным видом взаимодействия углеводородов с графитовыми телами являются аддитивные дисперсионные силы, следует ожидать значительного увеличения адсорбции и теплоты адсорбции при сужении

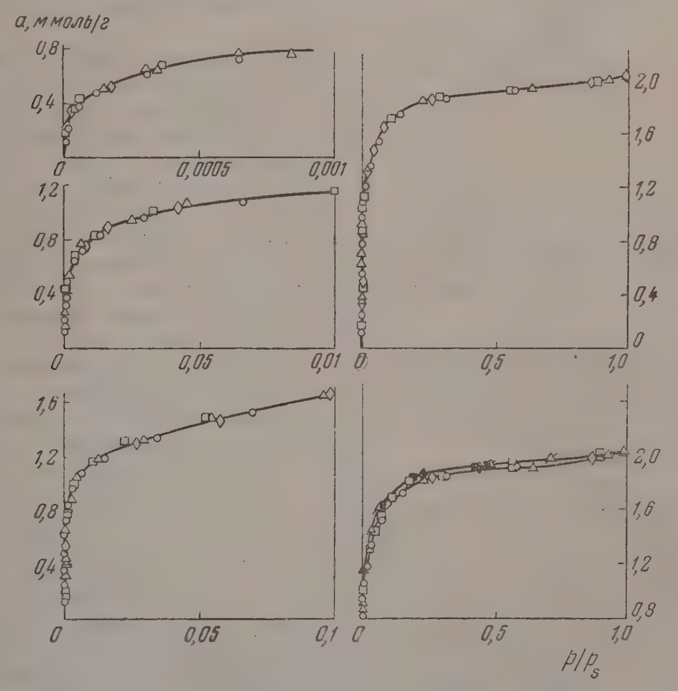


Рис. 9. Изотерма адсорбции паров гексана на угле. Различные обозначения относятся к разным сериям опытов. Перечеркнутые точки — адсорбция, проведенная после десорбции (изотерма дана в различных масштабах)

ор [18]. В работах М. М. Дубинина и Е. Д. Завериной [19, 20] было показано, что в тонкопористых углях адсорбционный потенциал для адсорбции паров бензола резко повышен *.

Изученная нами изотерма адсорбции паров гексана на графитированном бразце однороднопористого активного угля приведена на рис. 9 в четы-

* В этих работах адсорбционный потенциал рассчитывался методом потенциальной еории адсорбции, т. е. представлял собой дифференциальную работу адсорбции пара.

рех разных масштабах по оси относительных давлений. Были проведены четыре серии опытов, которые дали совпадающие результаты.

Изотерма адсорбции имеет крутой начальный подъем, предельная адсорбция достигается уже при малых относительных давлениях. Такая форма изотермы характерна для тонкопористых адсорбентов (третий структурный тип [14]). Предельно адсорбированный объем гексана $v_s = 0{,}26$ *см³/г*, что согласуется с результатами исследования этого угля в работе [10]. В этой работе [10] средний размер «горл» в порах этого угля был приближенно оценен в 40 Å.

При малых относительных давлениях для достижения равновесия требовалось не более 2—3 час. В области больших относительных давлений (при p/p_s от 0,7 до 0,9) наблюдалось набухание угля в парах гексана. В связи с этим как последующая десорбция (черные точки), так и повторная адсорбция (перечеркнутые точки) немного не совпадают с первичной адсорбционной ветвью (расхождение составляет около 2—3%). Эта часть изотермы изображена на рис. 9 справа внизу.

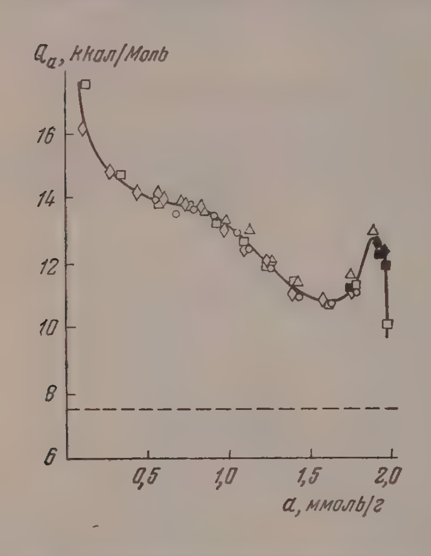


Рис. 10. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции от адсорбированного количества гексана на угле. Обозначения те же, что и на рис. 9. Пунктир — скрытая теплота конденсации паров гексана

Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров гексана от адсорбированного количества на этом угле приведена на рис. 10. Кривая начинается крутым падением, после чего в средней части падение замедляется, затем снова усиливается. В области завершения процесса адсорбции наблюдается резкий максимум и за ним крутое падение теплоты до величин, близких к скрытой теплоте конденсации.

Для выяснения влияния резкого сужения пор на адсорбцию и теплоту адсорбции следует сопоставить величины адсорбции и теплоты адсорбции паров гексана на этом угле и на саже, обработанной таким же образом, как и уголь. Результаты исследования адсорбции и теплоты адсорбции паров гексана на такой графитированной при 1700° саже приведены в [1]. Следует подчеркнуть здесь различие в форме кривых зависимости теплоты адсорбции от заполнения для графитированной сажи [1] и для обработанного в тех же условиях угля. В первом случае максимум теплоты адсорбции соответствует завершению заполнения монослоя и лежит в области малых p/p_s; во втором случае максимум соответствует завершению заполнения всего объема пор угля и лежит в области больших p/p_s.

Для точного сопоставления адсорбционных свойств надо знать величину удельной поверхности угля, однако надежного метода определения поверхности тонкопористых углей нет. Поэтому для расчета мы применили указанную в работе [10] величину поверхности угля ($s = 450$ *м²/г*), определенную по адсорбции паров азота при температуре его кипения, хотя применение метода БЭТ для тонкопористых адсорбентов носит формальный характер и вряд ли дает правильные величины удельной поверхности. Все же эта величина, как указывалось в [10], не сильно отличается от возможной поверхности такого угля и ее можно использовать для приближенного расчета на единицу поверхности, нужного для сопоставления величин адсорбции на угле и на непористой саже.

Изотерма адсорбции паров гексана на угле и саже, отнесенная к 1 $м^2$ аким образом определенной поверхности, на рис 11 сопоставлена с аб- олютной изотермой адсорбции на саже, определенной в работе [1]. Из исунка видно, что при заполнении половины поверхности (до $\alpha = 2$ моль/$м^2$) изотерма адсорбции на угле идет значительно круче, чем на саже, о указывает на значительное усиление потенциала в наиболее тонких частях пор угля. При дальнейшей адсорбции на некотором интервале обе изотермы сливаются. Это указывает на близость адсорбционных потенциалов в этой области заполнения. Выше $p/p_s = 0{,}2$ обе изотермы резко расходятся. На саже здесь свободно происходит полимолекулярная адсорбция, в случае же угля вблизи $p/p_s = 0{,}2$ заполнение объема пор уже завершается и адсорбция достигает предела.

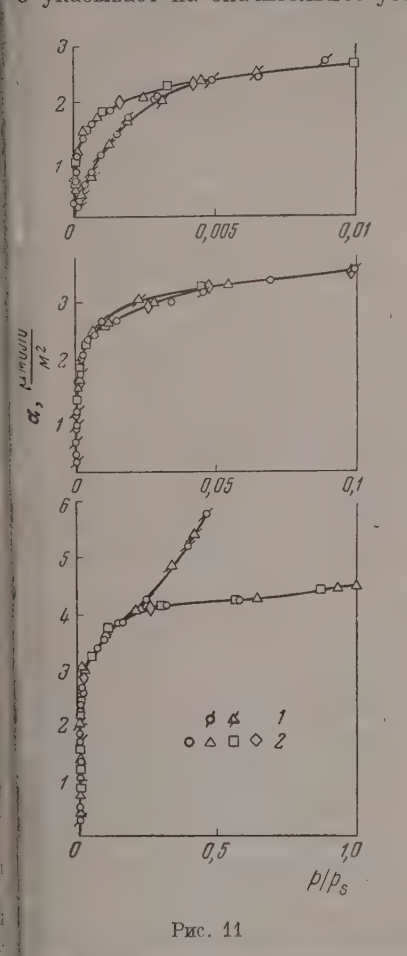


Рис. 11

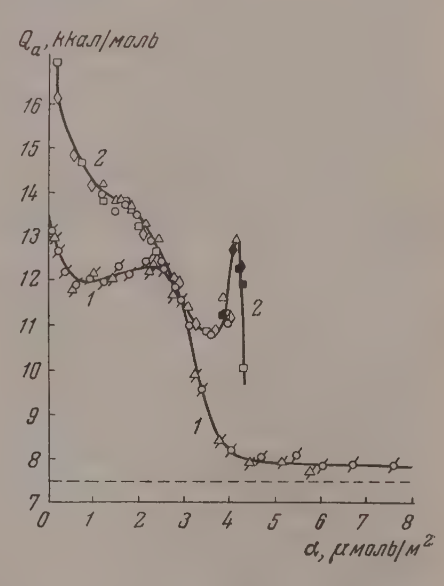


Рис. 12

11. «Абсолютные» изотермы адсорбции паров гексана: 1 — на графитированной саже; 2 — на угле

12. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров гексана от «абсо- ютого» адсорбированного количества: 1 — на графитированной саже и 2 — на угле. значения точек те же, что и на рис. 11. Пунктир — скрытая теплота конденсации паров гексана

На рис. 12 соответствующим образом сопоставлены на саже и угле теп- ы адсорбции. Из рисунка видно, что сужение пор приводит к замет- у увеличению теплоты адсорбции гексана в начальной области, соот- твующей заполнению наиболее активных мест поверхности, связан- с оставшейся неоднородностью. Теплота адсорбции на угле превы- т здесь теплоту адсорбции на саже примерно на 30%. Когда наиболее ивные места уже заняты, превышение теплоты адсорбции на угле по внению с теплотой адсорбции на саже составляет около 20%. Вблизи ршения «монослоя» величины теплот адсорбции и для угля, и для сажи

сближаются. Неточность определения поверхности угля не может сущест венно изменить этих результатов, так как эта неточность скажется лиш в некотором сдвиге кривой по оси абсцисс, но не изменяет величин тепло адсорбции.

Из рассмотренного видно, что усиление энергии адсорбции в пора этого угля происходит в основном лишь в наиболее тонких частях пор Заполнение монослоя в остальной их части и заполнение объема этих по не связано с сильным увеличением энергии адсорбции. Отметим, что де Бур и Кюстерс [18], объясняя расхождение экспериментальных резуль татов и теоретических расчетов Лондона для энергии адсорбции газо на активных углях, допускали увеличение адсорбционного потенциал в тонких порах угля в 10 раз. Нами экспериментально было обнаружен увеличение адсорбционного потенциала всего лишь на 20—30%, хот примененный уголь является довольно тонкопористым (он адсорбируе органические пары, даже метиловый спирт, а также азот, без капиллярно конденсационного гистерезиса). Выполненный нами в работе [1] теорети ческий расчет зависимости энергии адсорбции гексана от расстояни от поверхности базисной грани графита показывает, что энергия адсорб ции столь быстро убывает с расстоянием, что на расстоянии 10 Å действи графита практически становится незаметным. Поэтому повышение энер гии адсорбции возможно лишь в самых тонких, заполняемых вначал частях пор этого угля, в широких же частях пор угля ($d \approx 40$ Å) сущест венного увеличения теплоты адсорбции действительно произойти не может

При переходе к полимолекулярной адсорбции появляется резкое раз личие в кривых зависимости теплоты адсорбции от адсорбированного ко личества на саже и на угле. Теплота адсорбции второго слоя молекул гексана на саже близка к скрытой теплоте конденсации На кривой ж дифференциальных теплот адсорбции на угле появляется резкий мак симум.

Подобные максимумы теплот адсорбции в области завершения сорбции были указаны в литературе и ранее, причем они были получены как не посредственными калориметрическими измерениями *, так и расчетами из изостер [23]. Однако большого значения этим максимумам в этих работах не придавалось, так как данные были не очень надежны. Брунауэр, об суждая этот вопрос, предлагал следующее объяснение появлению та ких максимумов: в случае строго послойного заполнения поверхности при адсорбции последнего слоя освобождается добавочно удвоенная по верхностная энергия, так как при этом исчезают две поверхности [24] Такое объяснение кажется, однако, очень искусственным, так как вря ли в реальных системах имеет место строгое заполнение параллельны слоев.

Позднее Биби и его сотрудниками [25, 26] в тщательно проведенны калориметрических работах были найдены максимумы в области завер шения адсорбции аргона и метилового спирта на тонкопористом угле Авторы отметили, что эти максимумы выходят за пределы возможны ошибок опыта, но не смогли дать им никакого объяснения.

В работе А. А. Исирикяна и А. В. Киселева [27] в калориметре мо дели 1947 г. была исследована теплота адсорбции гептана на силикагеля различной пористости, причем в области завершения капиллярной кон денсации получены особенно резкие максимумы, которые в этой работ были специально подробно изучены. Эти максимумы всегда наблюдали именно в области завершения адсорбционного процесса уже после окон чания адсорбционного гистерезиса, т. е. на конечном обратимом, почт горизонтальном участке изотерм.

---

* Кривая с максимумом для системы активный уголь — эфир была рассчита по калориметрическим данным работы [21] в работе [22].

Авторами работы [27] было дано следующее объяснение этому явлению. При окончании заполнения жидкостью внутренних полостей зерен дсорбента (начало обратимого участка изотермы после гистерезиса) отосительное давление p/p_s еще не равно единице, поэтому сорбированная кидкость растянута — она находится под отрицательным гидростатичекким давлением благодаря наличию вогнутых менисков в устьях пор, ыходящих на поверхность зерен адсорбента. При переходе к давлению асыщения $p/p_s = 1$ эти мениски становятся плоскими, отрицательное идростатическое давление снимается, что вызывает сжатие сорбированэй жидкости и соответственно небольшую дополнительную сорбцию.

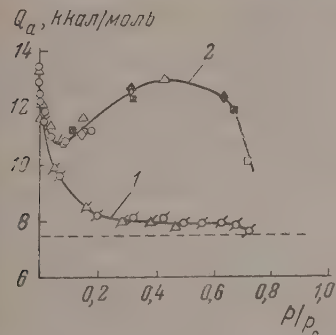


Рис. 13. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров гексана от равновесного относительного давления. 1 — на графитированной саже и 2 — на угле. Обозначения точек те же, что и на рис. 12

Рис. 14. Изменение термодинамических функций при адсорбции паров гексана на угле. Кривые: 1 — $\partial\Delta U/\partial a = -(Q_a - L)$; 2 — $\partial\Delta F/\partial a$ (масштаб слева); 3 — $\partial\Delta S/\partial a$ (масштаб справа)

ээтому в этой области выделяется дополнительно теплота сжатия сорбиванной жидкости, чем и объясняется резкий максимум теплоты адсорби после гистерезиса. В самой области гистерезиса в случае однороднористых образцов кривизна менисков меняется мало, и состояние капиллярно-сконденсированного сорбата изменяется также мало.

Это объяснение вполне подходит и к нашему случаю сорбции паров ксана в однороднотонкопористом угле. Следует отметить, что в работах 3, 29] были получены непосредственные доказательства наличия отрительных гидростатических давлений при сорбции паров активными лями (см. об этом также [10]).

Для проверки этого объяснения природы максимумов теплот сорбции бласти завершения капиллярной конденсации мы сопоставили кривые исимости теплот адсорбции паров гексана на угле и на непористой саже относительного давления p/p_s (рис. 13). Из рис. 13 видно, что в случае пористой сажи, в отличие от угля, кривая $Q_a(p/p_s)$ монотонно падает величины теплоты конденсации.

Таким образом максимум теплоты сорбции на угле в области заверния сорбционного процесса действительно связан с его пористостью *.

Для изученной нами системы тонкопористый уголь — пары гексана ы рассчитаны далее изменения термодинамических величин, характеующих состояние вещества в адсорбционном слое [1]. Соответствуюе кривые приведены на рис. 14. Кривая изменения свободной энергии

* В случае спрессованного образца сажи Р-33 аналогичный максимум теплоты бции должен лежать в области $p/p_s > 0,95$; калориметрических измерений в этой асти мы не делали.

$\partial\Delta F/\partial a$ (2) монотонно возрастает. Характер зависимости изменения энтропии $\partial\Delta S/\partial a$ (кривая 3) в пределах заполнения «монослоя» тот же, что и на саже, однако абсолютная величина этих изменений в случае угля значительно больше, и энтропия нигде не достигает значения, соответствующего состоянию чистой жидкости, что находится в согласии со сделанным выше выводом о растяжении капиллярно-сконденсированной жидкости в порах угля. Сужение пор, повышая теплоту адсорбции, значительно уменьшает подвижность молекул в адсорбционном слое.

Авторы благодарят М. М. Дубинина за поддержку этой работы, М. В. Гурьева за помощь при испытаниях калориметра и А. П. Архипову за помощь при измерениях.

ВЫВОДЫ

1. В адсорбционном калориметре с постоянным теплообменом новой конструкции (модель 1953 г.) определены изотермы и теплоты адсорбции паров гексана на рыхлой и спрессованной термической саже (крупнопористом «угле») и на тонкопористом активированном угле.

2. В адсорбционной области абсолютные изотермы адсорбции и величины теплот адсорбции для неспрессованного и спрессованного образцов сажи совпадают. Различие наступает в области капиллярной конденсации, в ее обратимой и необратимой части. В случае спрессованного образца (однороднокрупнопористого «угля») в узкой области высоких относительных давлений имеется четкий воспроизводимый гистерезис, характерный для капиллярной конденсации в однороднокрупнопористых гелях.

3. В случае тонкопористого угля в начальной области заполнений отмечено увеличение теплоты адсорбции по сравнению с непористым образцом, связанное с увеличением энергии дисперсионных взаимодействий молекул гексана с углем в наиболее тонких частях пор. В области высоких относительных давлений теплота адсорбции в случае тонкопористого угля проходит резкий максимум. Этот максимум связан со сжатием жидкости в порах угля при разгрузке отрицательного гидростатического давления, создаваемого вогнутыми менисками в устьях пор угля, выходящих на поверхность его зерен.

Академия наук СССР
Институт физической химии и Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
5.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Журн. физ. химии, 30, 2106, 1956.
2. А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микос, Г. Г. Муттик, А. Д. Рунов и К. Д. Щербакова, Жур. физ. химии, 23, 577, 1949.
3. А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микос, Г. Г. Муттик, А. Д. Рунов, К. Д. Щербакова, Сборник «Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений», Изд-во АН СССР, 1950, стр. 68.
4. В. П. Древинг, А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, ДАН, 86, 349, 1952.
5. А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Жур. физ. химии, 31, 250, 1957.
6. В. П. Древинг, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, Жур. физ. химии, 25, 710, 1951.
7. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев, Е. В. Храпова, ДАН, 92, 361, 1953.
8. M. H. Polley, W. D. Schaeffer, W. R. Smith, Journ. Phys. Chem. 57, 469, 1953.
9. Д. Г. Каданер, В. М. Лукьянович, Л. В. Радушкевич, ДАН, 87 1001, 1952.
10. А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, Жур. физ. химии, 30, 2775, 1956.
11. R. C. Carman, F. A. Raal, Proc. Roy. Soc., A209, 59, 1951.
12. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ДАН, 86, 95, 1952

. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, В. В. Серпинский, Journ. Chem. Soc. 1760, 1955.
. А. В. Киселев, Жур. физ. химии, 23, 452, 1949.
. А. В. Киселев, Сборник «Применение хроматографии в химическом анализе», Изд-во АН СССР, 1955, стр. 46.
. А. В. Киселев, ДАН, 98, 431, 1954.
. А. В. Киселев, Усп. химии, 14, 367, 1945.
. J. H. de Boer, J. F. Custers. Zs. phys. Chem., B25, 225, 1934.
. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Acta phys.-chim. URSS, 4, 647, 1936; Жур. физ. химии, 23, 1129, 1949.
. М. М. Дубинин, Сборник «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд-во АН СССР, 1953, стр. 72.
. J. N. Pearce, L. P. Mc Kinley, Journ. Phys. Chem., 32, 360, 1928.
. H. R. Kruyt, J. G. Modderman, Chem. Rev., 7, 259, 1930.
. F. Goldmann, M. Polanyi, Zs. phys. Chem., 132, 321, 1928.
. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИИЛ, Москва, 1948.
. R. A. Beebe, B. Millard, J. Cynarski, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 839, 1953.
. B. Millard, R. A. Beebe, J. Cynarski, Journ. Phys. Chem., 58, 468, 1954.
. А. А. Исирикян, А. В. Киселев, ДАН, 110, 1009, 1956.
. R. S. Haines, R. McIntosh, Journ. Chem. Phys., 15, 28, 1947.
. E. O. Wigg, A. J. Juhola, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 561, 1949.

THE EFFECT OF THE POROSITY OF GRAPHITE ADSORBENTS ON THE ADSORPTION AND HEAT OF ADSORPTION OF HEXANE VAPORS

N. N. Avgul, G. I. Berezin, A. V. Kiselev, I. A. Lygina* and *G. G. Muttik

(Moscow)

Summary

In a constant heat exchange adsorption calorimeter of new design (1953 model) the therms and heats of adsorption of hexane vapor were determined on loose and compressed rmal carbon black (large pore «charcoal») and on finely porous activated charcoal. In the adsorption region both the isotherms and the heats of adsorption of the pressed l unpressed carbon black specimens coincide. The difference appears in the region of oillary condensation, in the reversible and irreversible sections. In case ot the pressed cimens («charcoal» of uniformly large pores) there is a clearly defined reproducible teresis in a narrow interval of high relative pressures, characteristic of capillary consation in gels with uniformly large pores. In case of the finely porous charcoal an rease in the heats of adsorption in comparison with the non-porous specimens has been erved, associated with increase in dispersion energy between the hexane molecules the carbon in the narrowest parts of the pores. In the range of high relative pressures heats of adsorption of finely porous charcoal pass through a sharp maximum. The latis connected with compression of the liquid in the pores of the adsorbent on elimina- the negative hydrostatic pressure exerted by the convex meniscuses in the mouths the capillary pores at the surface ofthecharcoal granules.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ СОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

IV. О ВЗАИМОСВЯЗИ РАЗЛИЧНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ПОР В АКТИВНОМ УГЛЕ

М. М. Дубинин, Г. С. Жук и Е. Д. Заверина

Исследование пористой структуры активных углей комплексными методами позволило установить полимодальный характер распределения объема пор углей по их эффективным размерам. В таком случае пористая система угля, оставаясь полидисперсной, содержит группы или разновидности пор с определенными интервалами размеров для каждой разновидности [1].

В общем случае активные угли имеют три разновидности пор: микро-, переходные и макропоры, т. е. представляют собой тридисперсные системы. К наиболее мелкой разновидности пор относятся микропоры, размеры которых по порядку величин сравнимы с размерами адсорбируемых молекул. Микропорам принадлежит основная часть удельной поверхности активных углей, и поэтому они играют определяющую роль в адсорбционном процессе. При адсорбции паров органических веществ микропоры объемно заполняются в результате смыкания адсорбционных слоев на противоположных стенках пор. Удельная поверхность микропор активных углей обычно заключается в пределах 400—900 $м^2/г$.

В более крупной разновидности пор активных углей — переходных порах — происходит капиллярная конденсация паров органических веществ в пространстве между адсорбционными слоями на стенках пор. Удельная поверхность переходных пор для обычных образцов углей заключается в пределах 20—50 $м^2/г$. Для активных углей с развитой переходной пористостью она может достигать 150 $м^2/г$ [2].

К наиболее крупной разновидности пор активных углей относятся макропоры, в которых в реальных условиях проведения опытов не происходит капиллярной конденсации паров. Таким образом макропоры не заполняются объемно в процессе сорбции паров и представляют собой транспортные артерии, делающие легко доступными для адсорбируемых молекул внутренние части зерен угля. В адсорбционном процессе роль транспортных путей играют также и переходные поры. Удельная поверхность макропор невелика и обычно заключается в пределах 1—2 $м^2/г$.

В наших исследованиях развивалась идея о разветвленной пористой структуре активных углей, согласно которой в основном переходные поры являются ответвлениями из системы макропор и, в свою очередь микропоры представляют собой ответвления от переходных пор. Это представление было основано, главным образом, на общих соображениях; применение электронно-микроскопического метода позволило получить некоторые сведения о связи макро- и переходных пор активного угля [3]. Другим экспериментальным обоснованием идеи мы не располагали.

Более полные сведения о взаимосвязи различных разновидностей пор активного угля могут быть получены путем прогрессирующего осаждения на поверхности зерен угля и в объеме его пор непористого кристаллического углерода и изучение адсорбционных свойств и структуры полученных образцов с применением как сорбционных методов, так и метода вдав-

вания ртути. Углерод с такими свойствами может быть получен термическим разложением газообразных углеводородов.

Еще Гофманы показали, что в зависимости от условий проведения процесса образуется так называемый «блестящий углерод» при осаждении углерода на гладкой нагретой поверхности глазурованного фарфора или высокодисперсный углерод при его выделении в объеме, обогреваемом излучением [4]. Несмотря на различие во внешнем виде, обе разновидности углерода имеют идентичную кристаллическую структуру и представляют собой непористое вещество.

В работах П. А. Теснера, И. С. Рафалькеса и М. М. Поляковой изучалось осаждение углерода на поверхности непористых и пористых саже-вых частиц при термическом разложении различных углеводородов [6—8]. Покрытие приблизительно моноатомным слоем углерода частиц сажи с относительно гладкой поверхностью не вызывает заметного изменения удельной поверхности сажи, и изотермы адсорбции паров бензола на исходной и обработанной саже практически совпадают. С другой стороны, окисление канальной сажи кислородом воздуха при повышенной температуре приводит к корродированию поверхности частиц с образованием пор. Удельная поверхность сажи возросла в 3,4 раза. При прогрессирующем осаждении углерода вначале наблюдается уменьшение удельной поверхности вплоть до величины, соответствующей исходной неокисленной саже. Дальнейшее осаждение углерода в интервале привесов сажи от 28,3 до 32,7% уже не сопровождается изменением удельной поверхности, и изотермы адсорбции паров бензола на этих образцах сажи совпадают [8].

Таким образом опыты П. А. Теснера и его сотрудников показывают, что при термическом разложении углеводородов при температурах около ...° С происходит образование углерода только на поверхности сажевых частиц без какой-либо предварительной стадии реакции в газовой среде. Углерод осаждается на поверхности частиц в виде плотных непористых слоев с преимущественным заполнением пор и микронеоднородностей поверхности, ведущим к ее сглаживанию.

Окисление непористой сажи кислородом воздуха при температурах, превышающих 350° С, сопровождается обгаром и по существу представляет собой процесс активирования углеродного адсорбента, приводящий к развитию пористой структуры. Активирование непористой канальной сажи углекислым газом при 950°С изучено М. М. Дубининым и Д. П. Тимофеевым [9]. Детальный анализ изотерм адсорбции паров бензола для ряда образцов прогрессирующего активирования позволил с несомненностью установить образование в результате активирования микропористой структуры сажевых частиц. Переходная пористость образцов оказывалась слабо выраженной, и при умеренных обгарах образование макропор было маловероятным. По-видимому, такая же пористая структура характерна и для случая активирования сажи кислородом воздуха. Естественно, что при малых обгарах реакция распространяется практически на поверхностные слои сажевых частиц. Опыты П. А. Теснера по осаждению углерода на поверхности пористой сажи свидетельствуют о заполнении или блокировке углеродом образовавшихся в поверхностных слоях частиц сажи при ее окислении микро- и переходных пор. Процесс осаждения углерода, в конце концов, приводит к достаточно совершенному сглаживанию поверхности, приобретающей величину, свойственную внешней поверхности исходных неокисленных сажевых частиц.

Таким образом осаждение углерода в результате термического разложения углеводородов на зернах активного угля должно прежде всего привести к заполнению или блокировке микро- и переходных пор, открывающихся на внешнюю поверхность зерен угля. Является вероятным распространение процесса в той или иной мере и на внутреннюю поверхность макропор, в результате которого можно ожидать блокировки большей

или меньшей части разветвляющейся от поверхности макропор более мелких микро- и переходных пор. Изучение адсорбционных свойств и пористой структуры образцов активных углей, содержащих все возрастающие количества осажденного углерода, может дать новые сведения о характере пористой структуры активного угля. На основе этих соображений и было предпринято настоящее исследование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного активного угля для исследования применялся антрацитовый гранулированный уголь пароводяной активации типа АГ-2, полученный в лабораторных условиях. Гранулы угля имели цилиндрическую форму и характеризовались следующими средними размерами; диаметр 1,52 *мм* и длина 3,65 *мм*. Определенный по ртутному методу кажущийся удельный вес угля δ был равен 0,96 *г/см*^{3}, а гравиметрический удельный вес угля Δ составлял 0,593 *г/см*^{3}. Суммарный объем пор угля V_Σ был равен 0,59 *см*^{3}*/г*. Один грамм угля содержал около 160 гранул со средней внешней поверхностью каждой гранулы в 0,21 *см*^{2}. Внешняя поверхность всех гранул, заключающихся в 1 *г* угля, была равна приблизительно 33 *см*^{2}*/г*.

Осаждение углерода на поверхности гранул и стенках пор угля производилось путем термического разложения паров бензола при 900° С. Процесс осуществлялся в реакционной трубке из прозрачного кварца в форме цилиндрической реторты с диаметром 35 *мм* и длиной 220 *мм* с 8-*мм* отводными трубками. Реторта помещалась в трубчатую электрическую печь с асбестовыми экранами на концах, и отводные трубки закреплялись в шариковых подшипниках. При помощи шкива, надетого на одну из отводных трубок, соединенного ременной передачей со шкивом редуктора электромотора, реторта приводилась во вращение для перемешивания угля. Концы отводных трубок реторты соединялись при помощи ртутных затворов с остальными частями аппаратуры, служившими для приготовления газовой смеси и отвода продуктов реакции.

В реторту помещалась точная навеска (около 15 *г*) тщательно высушенного угля. С момента включения печи через реторту пропускался ток очищенного азота для вытеснения воздуха и создания инертной атмосферы в реакционном пространстве. По достижении температуры в 900° С через реторту пропускалась смесь паров бензола и азота. Газовая смесь готовилась в испарителе-смесителе с электрическим обогревом. Азот из баллона очищался от кислорода при последовательном прохождении через щелочной раствор пирогаллола, осушитель и трубку с медными стружками при 700° С. После окончания опыта реторта продувалась чистым азотом, вынималась из печи, и уголь охлаждался в токе азота. Угольная ловушка в конце системы позволяла путем взвешивания определить количество бензола, не использованного в реакции.

Таблица 1

Условия получения образцов углей

Обозначение угля	Навеска угля, *г*	Расход бензола, *мг*	Время подачи бензола, мин.	Осаждено углерода, %	Потери бензола, %
А-1	11,2	120	20	0,98	9,3
А-2	14,8	320	40	2,08	3,6
А-3	14,7	320	40	2,10	4,6
А-4	17,7	1040	52	3,90	18,0
А-5	17,9	1040	52	4,20	13,5
А-6	20,5	1200	60	4,35	14,0
А-7	14,5	1000	50	6,50	7,4
А-8	16,7	1200	60	6,70	6,7
А-9	14,0	2100	100	14,0	6,7
А-10	16,3	4000	100	19,1	11,0
А-11	10,2	2120	68	19,3	13,5

В серии предварительных опытов навески угля варьировались от 10 до 20 *г*, скорость подачи азота от 100 до 400 *см*^{3}*/мин*, количество бензола, поступающего в реакционную трубку от 100 до 4000 *мг*, время подачи смеси азота и бензола от 40 до 280 мин. и скорость вращения реторты от 4 до 20 об/мин. Изучение сорбционных свойств углей с осажденным углеродом позволило выбрать оптимальные условия получения воспроизводимых и однородных образцов углей. Они соответствовали скорости подачи азота 400 *см*^{3}*/мин* и скорости вращения реторты в 20 об/мин. Количество осажденного углерода определялось навеской угля (10—20 *г*), концентрацией бензола в токе азота (15—100 *мг/л*) и временем подачи бензола в реакционную трубку (20—100 мин.)

:орость тока азота при предварительном продувании реторты до достижения заданной мпературы печи в 900°С составляла 100 $см^3/мин$. По завершении реакции реторта одувалась азотом со скоростью 400 $см^3/мин$ на протяжении 30 мин. при 900°. ;и этих условиях количество непрореагировавшего бензола редко превышало %.

В табл. 1 приводятся основные данные об условиях получения образв углей. Количество осажденного углерода определялось по привесу гля. Все образцы углей имеют серый цвет в отличие от исходного угля с ранулами черного цвета.

Для изучения адсорбционных свойств и элементов пористой структуры лученных образцов углей мы воспользовались вакуумным методом сорбонных весов [10]. В качестве адсорбируемого вещества применялись пары нзола. Предварительное эвакуирование углей трехступенчатым ртутим насосом производилось час. при 450° С. Изотермы рбции измерялись при 20° интервале относительных вновесных давлений от 10^{-5}

1. Общий характер изоом сорбции паров бензола я типичных образцов уги изображен в полулогарифческой шкале на рис. 1. оси ординат отложены величины сорбции в *ммоль/г*, а оси абсцисс увеличенные в 00 раз равновесные давлен в *мм* рт. ст. Исходный обработанный уголь мы дем обозначать углем *А*.

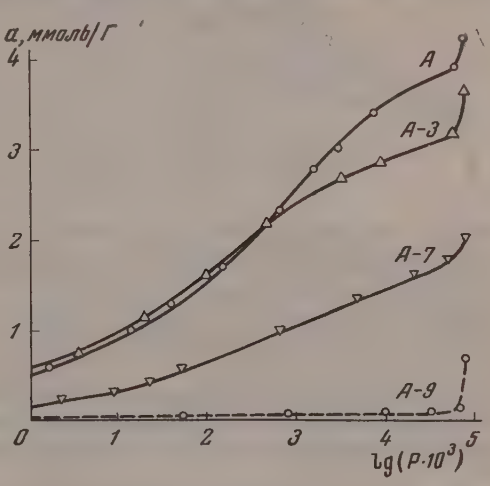


Рис. 1. Изотермы сорбции паров бензола при 20° в полулогарифмической шкале

По опытным данным осажие на угле *А* небольшо- количества углерода прит к изменению величин обции главным образом в асти средних и высоких равновесных давлений (образец *А*-3, содержащий % углерода). При большем содержании углерода происходит уменьше величин сорбции во всем интервале давлений (уголь *А*-7 с 6,5% осажного углерода). Образец угля *А*-9 с 14% углерода показывает ничто- малые величины сорбции, за исключением области высоких давлений. оль *А*-10 с максимальным содержанием углерода в 19,1% сорбит в заметных количествах пары бензола только при равновесных давиях, близких к состоянию насыщения.

Наблюдаемое в результате осаждения углерода общее понижение сорбнной способности углей может быть обязано либо заполнению микро- угля, либо блокировке входов в них осажденным углеродом. Для вления характера заполнения пор образцы углей *А*-6 (4,35% осажден- о углерода) и *А*-9 (14,0%) подвергались измельчению— грубому дробию гранул на 3—4 части и предельно возможному диспергированию гатовой ступке. Для измельченных образцов углей измерялись изо- мы сорбции паров бензола. В качестве примера на рис. 2 приводятся гермы как для исходного угля *А*, так и для образцов угля *А*-6 с разной степенью измельчения.

Результаты исследования указывают на возрастание сорбционной собности для угля *А*-6 по мере его диспергирования — относительно ольшое для грубого дробления угля и более значительное для возможно кого истирания. В случае угля *А*-9 с содержанием осажденного углеа в 14%, измельчение в агатовой ступке приводит к еще более резкому

относительному возрастанию сорбции. Эти опыты свидетельствуют о том, что часть выключенных из сорбции пор в результате осаждения углерода вновь становится доступной для адсорбируемых молекул при разделении гранул угля путем дробления на меньшие частицы.

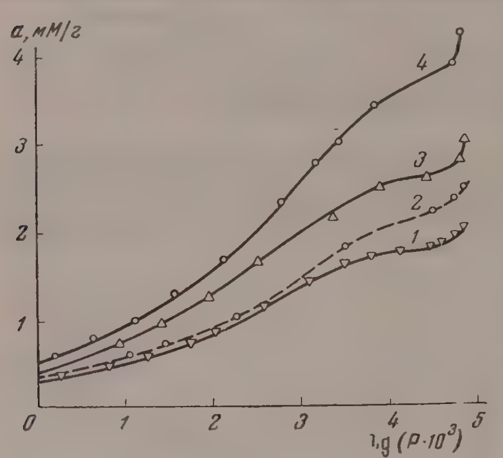


Рис. 2. Изотермы сорбции паров бензола при 20° в полулогарифмической шкале: *1* — исходный уголь *А*-6 (2,3 *мм*); *2* — дробленый уголь *А*-6 (0,75 *мм*); *3*— измельченный до пылевидного состояния уголь *А*-6; *4* — исходный активный уголь *А*, не содержащий осажденного углерода (2,3 *мм*)

В табл. 2 приводятся вычисленные по изотермам сорбции паров бензола объемы микро- и переходных пор исследованных образцов углей [1]. Зернение исходного угля *А* выражено диаметром шара с объемом, равным среднему объему гранулы угля.

По данным таблицы осаждение углерода приводит к существенному уменьшению объемов микро- и отчасти переходных пор угля. Снижение величин предельных сорбционных объемов обязано главным образом выключению части микропор из сорбционного процесса. В результате измельчения угля некоторая их доля вновь становится доступной для адсорбируемых молекул.

К изученным образцам углей применимо в широком интервале равновесных относительных давлений p/p_s уравнение изотермы адсорбции для активных углей первого структурного типа [11]:

$$a = \frac{W_0}{v} e^{-B \frac{T^2}{\beta^2} \left(\lg \frac{p_s}{p} \right)^2}, \quad (1)$$

где W_0 — предельный объем адсорбционного пространства, v — объем *ммоля* адсорбируемого вещества в жидком состоянии, T — абсолютная температура и β — коэффициент аффинности, равный единице для стандартного пара (бензола). В табл. 3 в качестве примера приведены константы уравнения изотермы W_0 и B для ряда изученных образцов углей и указаны интервалы относительных давлений, в которых уравнение удовлетворяет опытным данным (см. табл. 3 на стр. 1131).

По данным таблицы, осаждение углерода на угле *А* вызывает существенное уменьшение предельных объемов адсорбционного пространства W_0, если содержание введенного в уголь углерода не слишком мало. Параллельно наблюдается повышение константы B уравнения изотермы, свидетельствующее о возрастании среднего размера участвующих в адсорбции микропор в результате выключения части более мелких пор. Исходный уголь *А* по существу относится к смешанному структурному типу, так как верхняя граница применимости уравнения изотермы (1) смещена в сторону меньших относительных давлений [11]. Осаждение даже небольших количеств углерода (уголь *А*-3), по-видимому, связано с уменьшением размеров крупной части микропор, для которых первоначально эффект повышения адсорбционных потенциалов не был выражен. Это сказывается на незначительном возрастании величин адсорбции в адсорбционной области изотермы, но приводит к значительному смещению верхней границы применимости для угля *А*-3 изотермы (1) в сторону более высоких относительных давлений. Следует отметить, что все образцы углей

осажденным углеродом, не подвергнутые измельчению, относятся к пер-ому структурному типу (угли *А*-3, *А*-6, *А*-7 и 13 в табл. 3).

Таблица 2

Объемы микро- и переходных пор и предельные сорбционные объемы для образцов углей

Обозначение угля	Содержание осажденного углерода, %	Зернение, мм	$v_{ми}$, $\frac{см^3}{г}$	$v_п$, $\frac{см^3}{г}$	v_s, $\frac{см^3}{г}$
А	0	2,3	0,313	0,063	0,376
А-3	2,1	2,3	0,261	0,064	0,325
А-6	4,35	2,3	0,157	0,021	0,178
А-6	4,35	0,75	0,182	0,039	0,221
А-6	4,35	пыль	0,227	0,056	0,283
А-7	6,5	2,3	0,116	0,049	0,165
А-8	6,7	2,3	0,137	0,048	0,185
13*	12,2	2,3	0,087	0,044	0,131
А-9	14,0	2,3	0,007	0,054	0,061
А-9	14,0	пыль	0,074	0,065	0,139
А-10	19,1	0,75	0,085	0,107	0,115

* Из образцов предварительной серии опытов.

Для обработанных образцов углей (образцы *А*-3, *А*-6 и *А*-7) предель-ıе объемы адсорбционного пространства W_0 (табл. 3) практически совпа-ют с объемами микропор углей $v_{ми}$ (табл. 2), так как адсорбция проис-дит в ограниченном стенками пор адсорбционном пространстве. Для ходного угля *А* предельный объем адсорбционного пространства не-олько менее объема микропор.

Таблица 3

Константы уравнения изотермы адсорбции. Бензол, 20° С

Обозначение угля	Содержание осажденного углерода, %	Зернение, мм	W_0, $\frac{см^3}{г}$	$B \cdot 10^6$	Интервал применимости p/p_s
А	0	2,3	0,268	0,863	$1 \cdot 10^{-5}$—$6 \cdot 10^{-3}$
А-3	2,1	2,3	0,268	0,863	$1 \cdot 10^{-5}$—0,3
А-6	4,35	2,3	0,162	0,954	$<1 \cdot 10^{-4}$—0,5
А-6	4,35	0,75	0,158	0,871	$<1 \cdot 10^{-4}$—$6 \cdot 10^{-3}$
А-6	4,35	Пыль	0,220	0,887	$<1 \cdot 10^{-4}$—$6 \cdot 10^{-3}$
А-7	6,5	2,3	0,123	1,16	$1 \cdot 10^{-4}$—0,3
13	12,2	2,3	0,009	1,42	$1 \cdot 10^{-5}$—0,3

Измельчение образцов углей с осажденным углеродом приводит к воз-станию предельных объемов адсорбционного пространства и к замет-му уменьшению константы *B* уравнения изотермы (образец *А*-6, табл. 3) езультате участия в адсорбции выключенных блокировкой пор.

Возможность осаждения углерода на поверхности микропор угля кно оценить путем измерения изотерм адсорбции паров воды на исход-м угле *А* и на одном из образцов угля, содержащем достаточное количе-о углерода в результате термического разложения бензола. Для ад-бции паров воды на углеродных адсорбентах определяющее значение ют химически адсорбированные на поверхности атомы кислорода, ающие роль первичных адсорбционных центров [12]. Уменьшение

их числа путем термической обработки угля при 1000°С в вакууме [13] или покрывания моноатомным слоем углерода, как это показано М. М. Поляковой и П. А. Теснером на примере адсорбции паров метилового спирта [7], должно сказаться на существенном изменении поглощения паров воды в адсорбционной области изотермы.

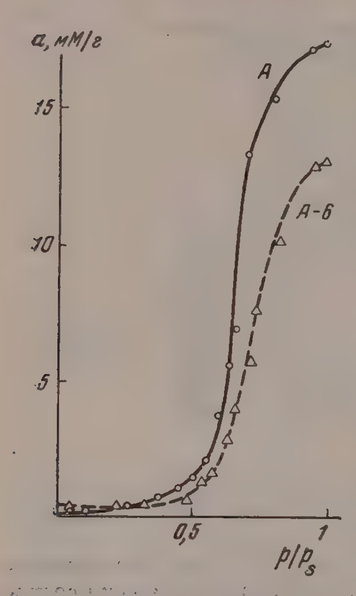


Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды при 20° для исходного угля *A* и угля *A*-6, содержащего 4,35% осажденного углерода

На рис. 3 приведены изотермы сорбции паров воды на исходном активном угле *A* и угле *A*-6, содержащем 4,35% осажденного углерода и характеризующемся достаточно существенным снижением адсорбционной способности по парам бензола. В основной области подъема, начиная с относительного давления 0,5, кривые практически аффинны, и величины адсорбции паров воды углем *A*-6 приблизительно на 44% ниже, чем для исходного угля *A*. Это уменьшение почти совпадает с наблюдаемым для паров бензола. Следовательно, в результате термического разложения паров бензола углерод не осаждается в заметных количествах на основной части поверхности микропор, имеющей определяющее значение для адсорбции. В области малых давлений изотерма для угля *A*-6 расположена несколько выше изотермы для угля *A*. Возможно, что этот эффект обязан взаимодействию при 900° С поверхности угля с водородом — продуктом термического разложения бензола. Аналогичные результаты получены нами при измерениях адсорбции паров воды на активных углях, прокаленных в атмосфере водорода при 1000° С [13].

На основании сорбционных измерений нельзя сделать выводов об изменении структуры макропор активного угля в результате осаждения углерода. Для этой цели был применен метод вдавливания ртути, причем исследовались наиболее характерные образцы углей. Опыты проводились на ртутном поромере ПА-3, сконструированном Т. Г. Плаченовым [14]. Эффективные радиусы пор вычислялись по исправленному гидростатическому давлению P (*кг/см²*) по формуле

$$r = \frac{74700}{P}\,\text{Å}. \qquad (2)$$

По непосредственным опытным данным строились интегральные кривые распределения объема пор V по эффективным радиусам r:

$$V = f(\lg r), \qquad (4)$$

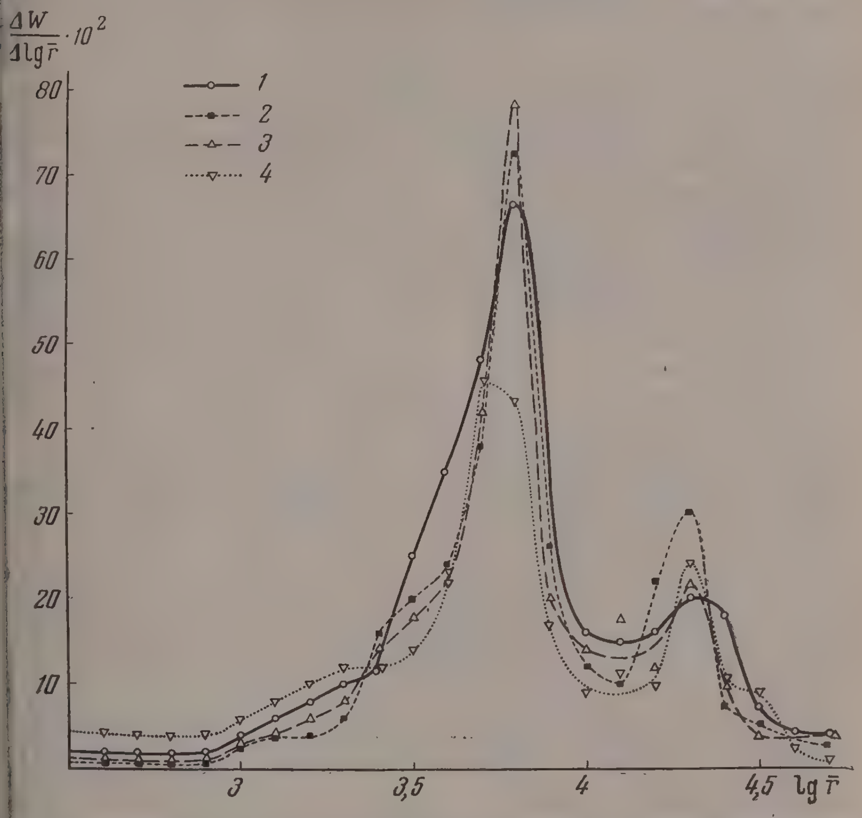
и по результатам их графического дифференцирования строились дифференциальные кривые распределения:

$$\frac{\Delta V}{\Delta \lg r} = \varphi(\lg r). \qquad (5)$$

В уравнении (4) V выражает объем вдавленной в 1 *г* угля ртути в *см³/г*, заполняющей поры с минимальным радиусом r, Å.

На рис. 4 приведены дифференциальные кривые распределения объем пор по эффективным радиусам для типичных образцов углей, включая

щих исходный активный уголь A. Они характеризуются резко выражен-ным основным и дополнительным максимумами в области макропор и рас-еянной переходной пористостью, заполняемой ртутью в принятых усло-иях опыта, т. е. при давлении P до 250 *кг/см*². Непосредственные опытные анные в форме интегральных кривых указывают на уменьшение объема оступных для измерения пор угля по мере осаждения углерода. Таким



:. 4. Дифференциальные кривые распределения объема пор углей по эффективным иусам, полученные по методу вдавливания ртути: *1* — уголь *A*; *2* — уголь *A*-3 % углерода; *3* — уголь *A*-7, 6,5% углерода; *4* — уголь *A*-10 19,0% углерода

разом углерод отлагается не только на внешней поверхности гранул, ем можно судить по их серо-стальному цвету, но и в пористой системе ія. Дифференциальные кривые рис. 4 свидетельствуют о том, что даже і образца угля *A*-10 с максимальным содержанием углерода в 19,1% происходит зарастания входов в макропоры на поверхности гранул. Прогрессирующее осаждение углерода на стенках макропор приводит меньшению их размеров и, по-видимому, к блокировке входов в часть іболее мелких из них. Следствием является сжатие клинообразной ивой распределения в области основного максимума с некоторым уве-іением максимального значения дифференциального объема макропор. нако при достаточно большом отложении углерода в порах, как, на-имер, для угля *A*-10, происходит уменьшение объемов макропор всех меров.

Возрастание дифференциальных объемов пор в области дополнитель-о максимума кривой распределения, по-видимому, является резуль-

татом уменьшения размеров наиболее крупных макропор ($r > 58400$ Å), которые в исходном угле A заполняются до начала поромерных измерений при наполнении эвакуированного дилатометра с углем ртутью при давлении ртутного столба в 1,28 *кг/см²* в наших опытах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изложенные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что осаждение углерода при термическом разложении паров бензола происходит как на внешней поверхности гранул, изменяющих свой цвет из черного в серый, так и на поверхности макро- и отчасти переходных пор угля. По опытам М. М. Поляковой и П. А. Теснера осаждение 0,28 *г* углерода на пористой окисленной саже с внешней удельной поверхностью частиц в 89,6 $м^2/г$ или $3{,}1 \cdot 10^{-3}$ $г/м^2$ углерода приводит к полному сглаживанию поверхности, при котором заполняются или совершенно закрываются отверстия пор с размерами порядка микро- и переходных пор угля [8].

В наших опытах осаждение на 1 *г* угля A 0,021 *г* углерода (образец A-3) практически еще не сопровождается изменением адсорбционных свойств угля в адсорбционной области изотермы (рис. 1, табл. 3). В этом случае плотность осаждения углерода из расчета на внешнюю поверхность гранул $s = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ $м^2/г$ составляет 6,5 $м^2/г$, т. е. почти в 2000 раз превышает необходимое количество углерода для полного сглаживания внешней поверхности гранул с закрытием выходов микро- и переходных пор. Этого количества углерода также было бы достаточно для полного сглаживания внутренней поверхности макропор исходного угля A, не превышающей существенно 1 $м^2/г$, если бы осаждение углерода происходило бы равномерно по всей поверхности макропор. Таким образом перенос адсорбирумого вещества в гранулы изученных образцов углей происходит по системе макропор.

При изложении результатов опытов было отмечено значительное повышение адсорбционных свойств образцов углей с осажденным углеродом при их измельчении. Это свидетельствует о том, что заблокированные углеродом части пористой системы угля вновь становятся в известной степени доступными для сорбции паров бензола. Следовательно, микропоры углей не заполняются объемно в результате осаждения углерода, а только доступ в них адсорбируемых молекул делается невозможным. Предположение о блокировке собственно входов в микропоры вряд ли находится в соответствии с опытными данными, так как в таком случае образовавшиеся при дроблении свежие поверхности излома гранул вскрыли бы весьма малый объем микропор и именно тех, которые были разрезаны этими поверхностями. По-видимому, блокируются углеродом переходные поры и наиболее мелкие макропоры с принадлежащими им разветвлениями пористой структуры угля. При таком допущении более велика вероятность вскрытия при измельчении угля системы пор со значительной удельной поверхностью. Этот вывод находится в соответствии с изменением верхней границы интервала применимости уравнения изотермы адсорбции (1) для дробленых образцов по сравнению с исходными (табл. 3).

Проведенное исследование, имеющее по существу разведывательный характер, подтверждает на примере изученного активного угля идею о разветвленной системе пор, согласно которой в основном переходные поры являются ответвлениями от макропор, а микропоры, в свою очередь представляют ответвления из системы переходных пор. Так как удельная поверхность переходных пор (20—50 $м^2/г$ и до 150 $м^2/г$ для углей с развитой переходной пористостью) много больше удельной поверхности макропор (1—2 $м^2/г$) и внешней поверхности гранул (тысячные доли $м^2/г$) то можно пренебречь числом микропор, имеющих непосредственный выход в макропоры или на внешнюю поверхность гранул, по сравнению с общим числом микропор в активном угле.

Полученные результаты позволяют выразить уверенность в том, что огрессирующее осаждение непористого углерода на внешней поверхсти зерен и в порах активных углей с последующим изучением адсорбонных свойств и структуры полученных образцов может явиться важым методом исследования характера пористой структуры активных углей, ющим ответ на взаимосвязь различных разновидностей пор.

Авторы приносят благодарность Н. И. Серегиной за измерение изорм сорбции паров воды.

ВЫВОДЫ

1. Изучены адсорбционные свойства и элементы пористой структуры оазцов углей, полученных путем осаждения непористого углерода езультате термического разложения паров бензола на внешней поверхсти зерен и в объеме пор активного угля.

2. Получено экспериментальное подтверждение представления о развленной пористой структуре активного угля, согласно которому в основном переходные поры являются ответвлениями из системы макропор в свою очередь, микропоры представляют собой ответвления из переднык пор.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступила
24.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

М. М. Дубинин, Усп. химии, 24, 3, 1955.
М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ДАН, 84, 93, 1952.
В. М. Лукьянович и Л. В. Радушкевич, ДАН, 91 ,585, 1953.
K. Hofman u. U. Hofman, Ber., 59, 2434, 1926; 61, 1183, 2193, 1928.
П. А. Теснер и И. С. Рафалькес, ДАН, 87, 821, 1952.
П. А. Теснер и И. С. Рафалькес, Тр. Всесоюзн. н.-и. ин-та природных газов, стр. 3, 1953.
М. М. Полякова и П. А. Теснер, ДАН, 93, 855, 1953.
М. М. Полякова и П. А. Теснер, ДАН, 93, 1061, 1953.
М. М. Дубинин и Д. П. Тимофеев, ДАН, 74, 555, 1951.
M. Dubinin u. E. Sawerina, Acta phys.-chim. URSS, 4, 647, 1936.
М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Журн. физ. химии, 23, 1129, 1949.
М. М. Дубинин, Усп. химии, 24, 513, 1955.
М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Изв. АН СССР, ОХН, № 9, 1038, 1956.
Т. Г. Плаченов, Журн. прикл. химии, 28, 245, 1955.

...UDIES ON THE POROUS STRUCTURE OF SOLIDS BY ADSORPTION METHODS

IV. ON THE RELATION BETWEEN VARIOUS TYPES OF PORES IN ACTIVE CARBON

M. M. Dubinin, G. S. Zhuk* and *E. D. Zaverina

(*Moscow*)

Summary

A study of the adsorption properties and of the elements of the porous structure of carspecimens obtained by depositing ⸢non-porous⸣ carbon on the surfaces and in the ...es of active carbon served to establish a correlation between the various types of the ...es.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИИ ПОДОБИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ

II. ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ И ОРТОБАРИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ

Л. П. Филиппов

Ранее [1] мы изложили некоторые общие методы применения теории подобия к описанию свойств вещества. Здесь используются эти методы применительно к конкретным вопросам — давлению насыщенных паров жидкости и ортобарической плотности.

Давление насыщенных паров является свойством, обнаруживающим максимальные отклонения от закона соответственных состояний

$$\frac{p}{p_{кр}} = f\left(\frac{T}{T_{кр}}\right). \qquad (1)$$

Эти отклонения могут достигать десятков, а в некоторых случаях и сотен раз [2]. В то же время оказывается [2,3], что зависимость типа (1), за очень малочисленными исключениями и в достаточно хорошем приближении, представляет собой однопараметрическое семейство функций так, что введение одного определяющего критерия A является достаточным для универсального безразмерного описания зависимости (1) в виде

$$\frac{p}{p_{кр}} = F\left(\frac{T}{T_{кр}}, A\right). \qquad (2)$$

Здесь F в отличие от f является одной и той же функцией для самых разнообразных веществ. Вопрос о способах определения параметра из зависимости (2) обсуждался в [2].

Функция F была представлена нами в форме таблицы в работе [4]. Практическое ее использование позволяет находить давление насыщенных паров во всем температурном интервале по данным $T_{кр}$, $p_{кр}$ и температуре кипения.

Использование (2) в совокупности с соотношением:

$$K = K\left(\frac{T}{T_{кр}}, A\right), \qquad (3)$$

где

$$K = \frac{T\rho}{M p}, \qquad (4)$$

позволило в той же работе получить два других способа расчета давлений, именно: 1) на основе $T_{кр}$ и значений давления и плотности при одной температуре, 2) по данным давления и плотности при двух значениях температур (практически можно было брать температуры ниже точки кипения). Последний способ позволяет предвычислять и критические величины.

В настоящей статье мы изложим иной, практически более удобный способ расчета, основанный на использовании соотношения:

$$\frac{p}{p_0} = F\left(\frac{p_1}{p_0}, \quad \frac{T}{T_0}, \quad \frac{T_1}{T_0}\right). \qquad (5)$$

Оно оказывается справедливым с хорошим приближением в достаточно широкой области изменения определяющего критерия A. Нахождение

зного вида функции F позволяет определять значения давления во всей бласти температур, основываясь на знании только двух величин p_0 p_1 — давлений при температурах T_0 и T_1 (в качестве одной из темпера- гр удобно взять, конечно, температуру кипения).

Для практического использования оказывается удобным привести (5) другим переменным:

$$\frac{\xi}{\xi_1} = \Phi\left(\xi_1, \quad \frac{T_0}{T}, \ \frac{T_0}{T_1}\right), \tag{6}$$

:е

$$\xi = \frac{\lg p - \lg p_0}{1 - \dfrac{T_0}{T}}, \tag{7}$$

$$\xi_1 = \frac{\lg p_1 - \lg p_0}{1 - \dfrac{T_0}{T_1}} \qquad (p_1 < p_0) \tag{8}$$

еличина ξ/ξ_1 при этом оказывается слабо зависящей как от ξ_1, так и от $/T$, T_0/T_1.

Зависимость (6) представляется ниже табл. 1. Она получена на основе

Таблица 1

$T_0/T_1 = 1{,}1$						$T_0/T_1 = 1{,}2$					
T_0/T											
1,5	1,2	0,9	0,8	0,7	0,6	1,5	1,1	0,9	0,8	0,7	0,6
1,070	1,018	0,966$_5$	0,952	0,950	0,962	1,052	0,982$_5$	0,950	0,936	0,936	0,953
1,071	1,018	0,966	0,950	0,946	0,953	1,053	0,982	0,949	0,934$_5$	0,932$_5$	0,943
1,073	1,018$_6$	0,965	0,949	0,944	0,947	1,053	0,981$_6$	0,948$_3$	0,933	0,929	0,936
1,075	1,019	0,964$_5$	0,948$_5$	0,940	0,941	1,054	0,981$_3$	0,947$_5$	0,932	0,925$_5$	0,929
1,077	1,020	0,963$_5$	0,946$_5$	0,935	0,933	1,055	0,981	0,946	0,929	0,919$_5$	0,919
1,080	1,020$_5$	0,962$_5$	0,944$_5$	0,930	0,926	1,057	0,980$_3$	0,944	0,927	0,915	0,911$_5$
1,082	1,021	0,961$_5$	0,942$_5$	0,927$_5$	0,921	1,059	0,979$_5$	0,941$_5$	0,924$_5$	0,910$_5$	0,905
1,084	1,021$_5$	0,960$_5$	0,941	0,923	0,916	1,062	0,979	0,940$_5$	0,922$_5$	0,906$_5$	0,900
1,087	1,022$_5$	0,959	0,939	0,920	0,912	1,064	0,978	0,939	0,920$_5$	0,902$_5$	0,895
1,094	1,024$_5$	0,956	0,935	0,915	0,901	1,068	0,976$_5$	0,934$_5$	0,914$_5$	0,895	0,883

пользования данных для шести углеводородов [5] (насыщенные угле- дороды от пентана до октана). Область применения таблицы — подав- ющее большинство органических соединений (интервал изменения личин A от 1 до 2 [2]). Таблица допускает линейную интерполяцию строкам и столбцам. По значениям T_0/T_1 допустима как линейная ин- эполяция, так и экстраполяция. Рекомендуемая последовательность счета такова. По данным p_1 и p_0 при T_1 и T_0 находится величина ξ_1. лее определяется величина T_0/T для интересующей нас температуры T, ю табл. 1 находятся два значения ξ, соответствующие T_0/T_1, равным и 1,2. Интерполяцией (или экстраполяцией) полученных ξ к истин- му T_0/T_1 находят ξ, которое, таким образом, удовлетворяет (6). Знание личины ξ позволяет по формуле (7) определить искомое давление.

В качестве примера практического вычисления давлений насыщенных ров рекомендуемым методом приводим результаты расчетов для трех оизвольно выбранных веществ: толуола (т. кип. 110,68°, давление при °С — 203,8 *мм*), диэтилового эфира (т. кип. 34,6, давление при 0°С — 5,3 *мм*) и хлорбензола с исходными данными расчета т. кип. 132,1°, зление при 100° С 293 *мм* (табл. 2). Во всех случаях и во всем диапазоне

Таблица 2

Толуол			Диэтиловый эфир			Хлорбензол		
t°C	Расчет	Опыты [5]	t °C	Расчет	Опыт [6]	t° C	Расчет	Опыт [7]
0	6,63 *м.*	-,72	—100	0,048$_5$*мм*	0,05	0	2,45 *мм*	2,56
150	2,71 *атм*	2,72	—40	19,0 *мм*	19	50	41,8	41,5
200	7,34	7,38	+50	1,674 *атм*	1,680	150	1,58 *атм*	1,59
250	16,4	17,5	+100	6,38$_6$	6,39$_4$	200	4,61	4,63
300	32,5	33,4	+150	17,5$_4$	17,4$_8$	250	10,75	10,88
			+193,8 (крит.)	36,2	35,5	359,2 (крит.)	44,2	44,6

температур результаты вычислений отличаются от экспериментальных на величины того же порядка, что и различия в данных отдельных авторов.

Изложим далее метод экстраполяции значений плотности жидкости по линии насыщения на область высоких температур. Для этой цели используем тот же прием, как и для температурной зависимости давлений насыщенных паров. Речь идет об инвариантном соотношении:

$$F\left(\frac{x}{x_1},\quad \frac{x_2}{x_1},\quad \frac{T}{T_1},\quad \frac{T_2}{T_1}\right) = 0 \tag{9}$$

выполняющемся достаточно хорошо для разного рода величин x, в том числе и для плотности. Значение явного вида функции (9) позволяет находить значения плотности во всей области температур на основе знания только двух значений при температурах T_1 и T_2.

Для практического использования функцию (9) представляем в виде

$$\zeta = f\left(\zeta_1,\ \frac{T}{T_0},\ \frac{T_1}{T_0}\right), \tag{10}$$

где

$$\zeta = \frac{(\rho_0 - \rho)\,T_0}{\rho_0\,(T - T_0)}, \tag{11}$$

и

$$\zeta_1 = \frac{(\rho_1 - \rho_0)\,T_0}{\rho_0\,(T_0 - T_1)} \qquad (\rho > \rho_0 > \rho_1) \tag{12}$$

Зависимость (10) для фиксированного $T_1/T_0 = 0{,}9$ дана в табл. 3. Таблица

Таблица 3

ξ_1	T_1/T_0					
	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6
0,380	0,393	0,404	0,416	0,434	0,457	0,495
0,400	0,417	0,432	0,450	0,475	0,508	0,568
0,420	0,441	0,460	0,482	0,514	0,558	0,643
0,440	0,464	0,488	0,515	0,555	0,614	
0,460	0,489	0,518	0,548	0,595	0,660	
0,480	0,513	0,545	0,581	0,636		
0,500	0,537	0,574	0,614	0,676		

ставлена на основании использования данных Юнга для семи углеводородов. Область применения таблицы — вещества со значениями опреляющего критерия A (см. [2]) в инвале от 1 до 2, т. е. подавляющее льшинство органических жидкостей.

При практическом использовании нкции (10) значение T_1/T_0 может ть, конечно, отличным от 0,9. В этом учае следует использовать приводию ниже табл. 4, дающую связь меж величинами ξ_1, определенными для зличных данных T_1/T_0 с таковой для $T_0 = 0,9$. Ввиду сравнительно слай зависимости этих величин табл. 4 пускает экстраполяцию.

Таблица 4

ξ_1	T_1/T_0		
	0,85	0,90	0,95
0,380	0,381	0,380	0,379
0,400	0,402	0,400	0,398
0,420	0,423	0,420	0,417
0,440	0,444	0,440	0,436
0,460	0,466	0,460	0,454
0,480	0,487	0,480	0,473
0,500	0,508	0,500	0,442

Примеры практических расчетов по ложенной методике для диэтилового ира с исходными данными $\rho_0 = 0,7362$; $\rho_{30^\circ} = 0,7019$ и хлорбензола исходными данными $\rho_0 = 1,1279$; $\rho_{100^\circ} = 1,0193$ даны в табл. 5 (опытй материал Юнга.)

Таблица 5

Диэтиловый эфир			Хлорбензол		
t,°C	Расчет	Опыт	t,°C	Расчет	Опыт
50	0,6776	0,6764	150	0,9610	0,9599
100	$0,608_5$	0,6105	200	0,897	0,8955
150	$0,517_5$	0,5179	250	0,821	0,8196

ВЫВОДЫ

1. На основании соображений, изложенных в первом сообщении, предкен метод вычисления температурной зависимости давления насыщенх паров. Для расчета требуется знание давлений при двух значениях ипературы (практически температуры кипения и одного значения давний при более низкой температуре). Метод пригоден для нормальных анических жидкостей во всем интервале от точки плавления до крииеской точки.

2. Предложен аналогичный метод расчета для ортобарической плотсти.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 18.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

Л. П. Филиппов, Журн. физ. химии, 31, 582, 1957.
Л. П. Филиппов, Вестн. МГУ, № 1, 111, серия физ.-мат., 1956.
L. Riedel, Chem.— Ing.— Techn., 26, 83, 259, 1954
Л. П. Филиппов, Вестн. МГУ, № 2, серия физ-мат., 1956
Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов под ред. М. Д. Тиличеева, т. III. Гостоптехиздат, 1951, М.— Л.
Справочник физических, химических и технологических величин технической энциклопедии, М., 1931.
Сборник физических констант под ред. Дорфмана и С. Э. Фриша, ОНТИ, Л.— М., 1937.

THE APPLICATION OF DIMENSIONAL ANALYSIS TO THE DESCRIPTION OF THE PROPERTIES OF LIQUIDS

II. EXTRAPOLATION OF THE TEMPERATURE RELATION OF SATURATED VAPOR PRESSURES AND ORTHOBARIC DENSITY

L. P. Filippov

(*Moscow*)

Summary

Based on the similarity principle the problem is considered of the extrapolation of the temperature dependence of saturated vapor pressures and orthobaric densities. Methods have been presented for the actual computation. To extrapolate the aforementioned properties along the entire range of temperatures from the melting point to the critical, a knowledge of the corresponding quantities is required for only two temperatures; temperatures below the boiling point can be used in practical work. The computations agree well with experimental results.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Е. А. Ефимов и *Н. А. Изгарышев*

Реакция электроокисления серной кислоты в надсерную, происходя-я на гладком платиновом аноде, интересна не только в теоретиче-м, но и в прикладном отношении. Достаточно упомянуть, что этот оцесс — один из основных в технологии получения такого важного одукта, как перекись водорода.

Электроокисление серной кислоты в надсерную

$$2HSO_4^- - 2e = H_2S_2O_8 \quad (1)$$

сопровождается целым рядом побочных реакций:

$$2H_2O - 4e = 4H^+ + O_2; \quad (2)$$

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4; \quad (3)$$

$$SO_5^{2-} + H_2O - 2e = H_2SO_4 + O_2; \quad (4)$$

$$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2; \quad (5)$$

$$H_2SO_5 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O + O_2; \quad (6)$$

$$HO_2^- - 2e = H^+ + O_2; \quad (7)$$

$$H_2S_2O_8 + H_2O = 2H_2SO_4 + {}^1/_2O_2. \quad (8)$$

Эти реакции, происходящие на аноде и в объеме электролита, пони-ют выход по току персульфат-иона и сильно усложняют изучение ос-вного окислительного процесса (1). Поэтому, несмотря на большое чи-` проведенных исследований [1—3], процесс электроокисления SO_4^{2-} $_2O_8^{2-}$ нельзя считать хорошо изученным.

В большинстве ранее выполненных работ электроокисление проводи-ь в растворах средней концентрации H_2SO_4 (20—60%); электролиз ьно концентрированных растворов почти не исследовался.

В настоящей работе кинетика электроокисления серной кислоты изу-ась методом поляризационных кривых и путем определения выхода току основных продуктов электролиза в растворах, концентрация ной кислоты в которых постепенно изменялась от 5,0 до 36,87 N.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Электролиз проводился (рис. 1) в стеклянном стакане 1, разделенном керамиковой фрагмой 2 на два отделения: анодное (наружное) и катодное. Катодом служила тиновая чашка 5, впаянная в стеклянную трубку 6. Анод 3 — платиновая про-ка диаметром 0,3 мм, впаянная в тонкую трубочку 4. Для поддержания низкой пературы электролита во время синтеза (5—10° С) электролизер помещался в бан-о льдом. Кроме того, внутренняя сторона катода охлаждалась холодной проточ-водой, вводимой через трубку 7.

Во всех опытах переменными величинами были плотность тока (2,0; 0,75 и 0,075 ²) и концентрация серной кислоты. Все другие факторы, влияющие на выход по продуктов окисления (температура, обработка анода, сила тока, объем анолита я электролиза и т. п.), оставались неизменными. Для затруднения протекания ых реакций продолжительность электроокисления ограничивалась [illegible] мин. Для же цели поддерживалась высокая объемная плотность тока ([illegible] А/л). Последнее

удалось получить только путем уменьшения объема анолита: увеличение силы тока, особенно в концентрированных растворах, приводило к разогреву электролита, не устраняемому двойным охлаждением.

Проведенные предварительные опыты показали, что при описанных выше условиях электролиза реакции (5), (6), (7) и (8) протекают крайне медленно, и ими можно пренебречь. Так, при электролизе растворов с концентрацией H_2SO_4 до 20 N нам не удалось обнаружить в анолите перекиси водорода. Только в очень концентрированных растворах (30—35 N) активный кислород перекиси водорода составлял 3—5% от его содержания в мононадсерной кислоте. Поэтому в дальнейшем нами не контролировалось содержание H_2O_2 в анолите, а только определялся выход по току всего активного кислорода ($H_2S_2O_8 + H_2SO_5 + H_2O_2$ в пересчете на $H_2S_2O_8$), надсерной и мононадсерной кислот. При этом анализ [4] всего активного кислорода производился путем оттитровывания перманганатом калия избытка сернокислой закиси железа, а мононадсерной кислоты (совместно с H_2O_2)—йодометрическим методом. В каждом растворе производилось 5—10 опытов и брали средние результаты. Воспроизводимость величин выхода по току составляла $\pm 3\%$.

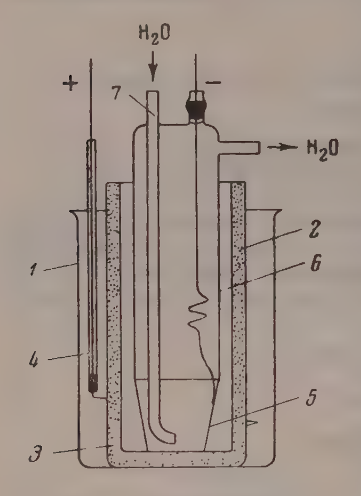


Рис. 1. Электролизер

Во всех растворах серной кислоты, в которых определялся выход по току основных продуктов электролиза, были сняты поляризационные кривые φ—I в интервале плотностей тока $4{,}17 \cdot 10^{-3} \div 2{,}0$ (0,5) А/$см^2$ при 1 8$\pm$0,5° С на установке, описанной ранее [5]. Перед снятием кривой электрод подвергался 30-минутной анодной поляризации при $I = 2{,}08 \cdot 10^{-3}$А/$см^2$. Потенциал анода измерялся от низшей плотности тока к высшей через 3 мин. после установления соответствующей плотности тока. В каждом растворе снималось от 3 до 6 кривых, из которых брались средние значения. Воспроизводимость величин потенциала составляла 5—20 mV.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений выходов по току продуктов окисления серной кислоты в зависимости от ее содержания в анолите и плотности тока приведены на рис. 2—4.

При всех трех исследуемых плотностях тока (2,0; 0,75 и 0,075 А/$см^2$) выход по току всего активного кислорода надсерной и мононадсерной кислот увеличивается с ростом концентрации серной кислоты до некоторой максимальной величины, например, 76,6% при $I = 2{,}0$ А/$см^2$ или 56,4% при $I = 0{,}075$ А/$см^2$, а затем падает.

Кривые рис. 2 и 3 не имеют никаких характерных изгибов при концентрациях серной кислоты, соответствующих «особым точкам» Д. И. Менделеева [6]: 13,35 N ($H_2SO_4 \cdot 6H_2O_7$); 17,36 N ($H_2SO_4 \cdot 4H_2O$); 24,61 N ($H_2SO_4 \cdot 2H_2O$) и 30,69 N ($H_2SO_4 \cdot H_2O$). В обоих случаях повышение плотности тока увеличивает максимальный выход по току и смещает его в сторону более разбавленных растворов. Полученные результаты (рис. 2) находятся в согласии с данными Эльбса и Шенхера [1], изучавших образование активного кислорода в растворах серной кислоты от 5 до 26 N.

Кривые выхода по току мононадсерной кислоты (рис. 4) по сравнению с кривыми рис. 2 и 3 обладают рядом особенностей. Все характерные точки изменения выхода по току H_2SO_5 с концентрацией H_2SO_4 связаны со спецификой строения растворов и не зависят от плотности тока. Так, при всех трех исследумых плотностях тока увеличение концентрации H_2SO_4 от 13,35 N ($H_2SO_4 \cdot 6H_2O$) сопровождается значительным ростом выхода по току мононадсерной кислоты, который достигает максимального значения в районе «особой точки» Д. И. Менделеева $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (24,61 N), а затем падает. В растворах до 13,35 N H_2SO_4 количество обра-

ующейся H_2SO_5 очень невелико и мало зависит от концентрации серной ислоты. Повышение плотности тока от 0,075 до 2,0 А/*см*^{2} лишь немного величивает (в растворах выше 25 N уменьшает) выход по току H_2SO_5, о не изменяет характера его зависимости от концентрации серной кисэты.

На рис. 5 показаны поляризационные кривые φ — lg I, снятые в тех е растворах, в которых был определен выход по току основных продукэв электролиза. Из рисунка видно, что зависимость потенциала анода : логарифма плотности тока имеет сложный характер и не описывается завнением Тафеля.

Линейная зависимость $\varphi = a + b$ lg I, наблюдаемая для процесса ыделения кислорода [7], нарушается при плотности тока $10^{-3} \div 10^{-2}$ А/*см*^{2},

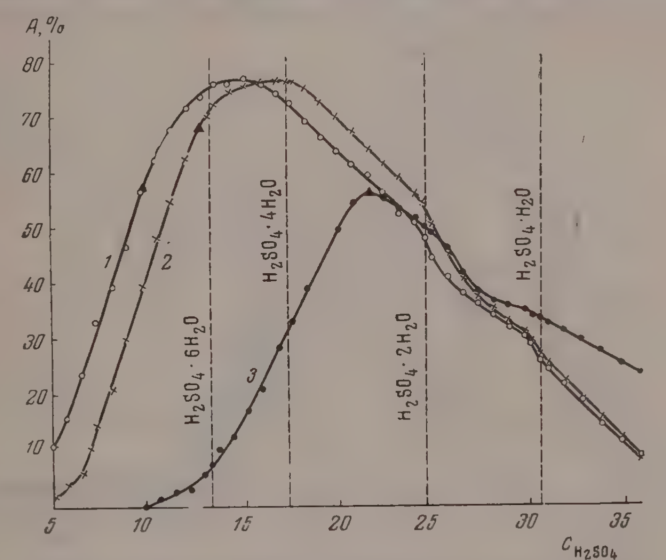


Рис. 2. Влияние концентрации H_2SO_4 на выход по току всего активного кислорода ($H_2S_2O_8 + H_2SO_5 + H_2O_2$): *1* — $I = 2,0$ А/*см*^{2}; *2* — $I = 0,75$ А/*см*^{2}; *3* — $I = 0.075$ А/*см*^{2}

кривые начинают загибаться в сторону более высоких значей потенциала. Это явление особенно ясно выражено на кривых, лученных в растворах с концентрацией серной кислоты до 26 N, где блюдаются участки быстрого роста потенциала с плотностью тока апример, между 2,3 и 2,9 V для 13,35 N H_2SO_4).

Такой изгиб кривых φ — lg I может быть объяснен изменением соэяния поверхности платинового электрода вследствие увеличения глуны его электрохимического окисления [8]. Высказанное нами ранее [7] эдположение о связи этого явления с началом протекания на аноде окисгельной реакции (1) следует считать ошибочным.

Поляризационные кривые, снятые в растворах 9 ÷ 27N H_2SO_4, при стижении некоторой плотности тока имеют второй перегиб с уменьшеэм наклона, например при lg $I = -0,7$ для 17,36 N H_2SO_4 или при $I = -0,07$ для 12,36 N H_2SO_4.

Для растворов 9,84 N; 12,96 N и 21,74 N эти точки перегиба (отмечены ерненными треугольниками) наблюдаются при плотностях тока, близк к 2; 0,75 и 0,075 А/*см*^{2}. На кривых рис. 2 они (отмечены также треольниками) соответствуют началу замедления роста выхода по току го активного кислорода с концентрацией серной кислоты. Поэтому жно предположить, что оба эти явления взаимосвязаны.

Замедление образования активного кислорода может быть вызвано увеличением доли тока, идущей на процесс электролитического выделения кислорода (2), или ускорением реакции анодного разложения мононадсерной кислоты (4). Первое предположение маловероятно, так как повышение потенциала анода способствует протеканию электроокислительного процесса (1), а не реакции выделения кислорода (2), тем более что концентрация ионов HSO_4^- в 9,84 и 12,96 N растворах H_2SO_4 еще не достигает своего максимального значения [9]. Можно допустить, что замедление роста выхода по току активного кислорода и одновременное понижение наклона кривых $\varphi - \lg I$ связаны с протеканием реакции анодного разложения мононадсерной кислоты (4).

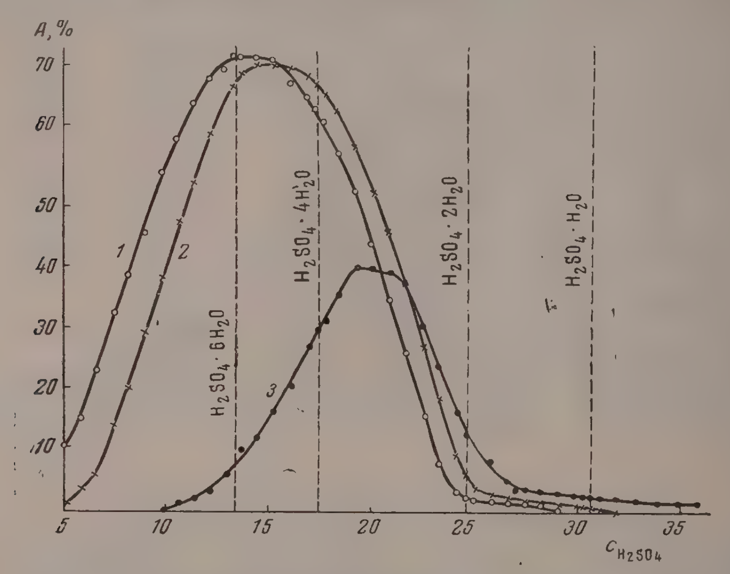


Рис. 3. Влияние концентрации H_2SO_4 на выход по току надсерной кислоты. $1 - I = 2{,}0$ А/см²; $2 - I = 0{,}75$ А/см²; $3 - I = 0{,}075$ А/см²

Известно [2], что реакция анодного разложения SO_5^{2-} вызывает деполяризацию платинового анода. В процессе снятия поляризационных кривых рис. 5 было замечено, что наименьшая стабильность потенциала во времени (рост φ при $I =$ const) наблюдается на участках наиболее крутого подъема кривых, например, в интервале потенциалов 2,35—2,89 V для 17,36 N H_2SO_4. При приближении к точкам перегиба (в нашем примере $\varphi = 2{,}89$ V) и, особенно, выше них потенциал анода приобретал наибольшую стабильность и очень мало изменялся во времени, что, вероятно, вызвано сильным деполяризующим действием реакции (4).

Этой же причиной может быть объяснен своеобразный характер зависимости потенциала платинового анода от перемешивания электролита. Проведенные в настоящей работе опыты показали, что перемешивание анолита почти не изменяет потенциала при плотности тока ниже точек второго перегиба кривых $\varphi - \lg I$, но увеличивает его на 20—30 mV при дальнейшем повышении плотности тока. При перемешивании электролита устраняется избыточное накопление SO_5^{2-} в прианодном слое, что и затрудняет протекание процесса (4). В результате этого уменьшается деполяризация анода, и потенциал его становится более положительным.

Из рис. 5 видно, что реакция анодного разложения SO_5^{2-}, снижающая выход по току персульфат-иона, в менее концентрированных растворах на

ınается при более высоких значениях плотности тока. Это и является :новной причиной смещения максимума выхода по току суммарного акıвного кислорода (рис. 2) и надсерной кислоты (рис. 3) в сторону более ıзбавленных растворов при увеличении плотности тока. Что касается ›охождения кривых рис. 2 и 3 через максимум, то, как было показано ıнее [10], это явление связано с изменением содержания в анолите ионов SO_4^- с ростом концентрации серной кислоты.

При работе с очень концентрированными растворами мы столкнулись ıвлением затруднения электролиза образовавшимися на аноде пузырьми кислорода, которые при высоких плотностях тока переставали отрыться от поверхности электрода. Так, в процессе снятия поляризационй кривой в 35,87 N H_2SO_4 при достижении $I = 0,3$ А/$см^2$ наблюдалось омальное возрастание потенциала, сопровождавшееся значительным

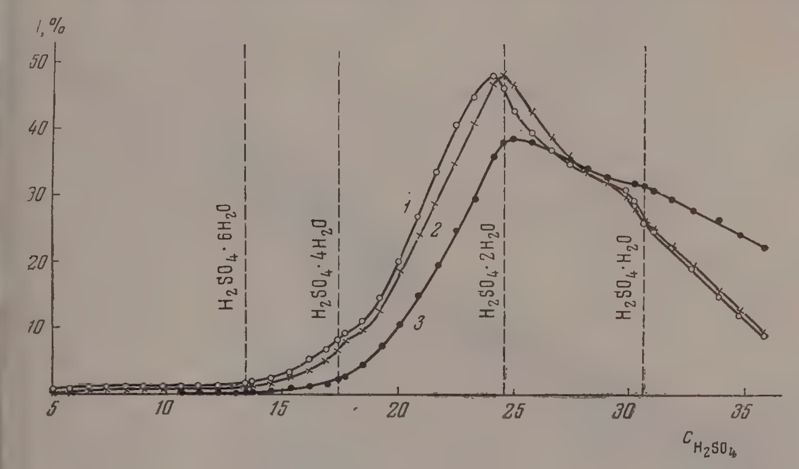


Рис. 4. Влияние концентрации H_2SO_4 на выход по току мононадсерной кислоты. $1 — I = 2,0$ А/$см^2$; $2 — I = 0,75$ А/$см^2$; $3 — I = 0,075$ А/$см^2$

ıичением размеров отрывавшихся от анода пузырьков кислорода. плотности тока, равной 0,75 А/$см^2$, напряжение на электролизере ıкообразно повышалось с 7 до 15 V, а сила тока в цепи падала с ı ^{2} до $8 \cdot 10^{-4}$ А. Одновременно с этим почти прекращалось видимое ıеление кислорода, и вся поверхность анода покрывалась большими и ıнькими пузырьками газа. Под микроскопом можно было обнаружить, мелкие пузырьки временами отрывались от электрода и заменялись ıыми, большие же оставались неизменными.

lеремешивание анолита кислородом и механическим путем, снижение ıризующего тока почти до нуля не устраняли наблюдаемого явления. ıко при наложении на электроды повышенного напряжения (выше ') газовая пленка, покрывавшая анод, пробивалась, и ток мог быть ıь увеличен.

менее концентрированных растворах этот «анодный эффект» наступал более высоких плотностях тока, например, в 22,54 N H_2SO_4 при $см^2$, но во всех случаях примерно при одном и том же потенциале -3,5 V.

а рис. 5 это явление характеризуется резким загибом кривых вверх плотностях тока, близких к $0,3 \div 2,0$ А/$см^2$, для 36,87 — 19,3 N ıворов H_2SO_4.

связи с наступлением «анодного эффекта» поляризационные кривые ıтворах выше 22,54 N снимались только до достижения критического ıциала $3,4 \div 3,5$ V. При определении выхода по току в этих рас-

творах наступление «анодного эффекта» удалось задержать путем очень короткого наложения на клеммы электродов повышенного напряжения (~20 V).

На рис. 6, на основании данных поляризационных измерений, построены кривые потенциал — концентрация H_2SO_4 (при I = const). Эти кривые отражают изменение суммарной кинетики анодных реакций (1), (2), (4) и (7) с концентрацией серной кислоты.

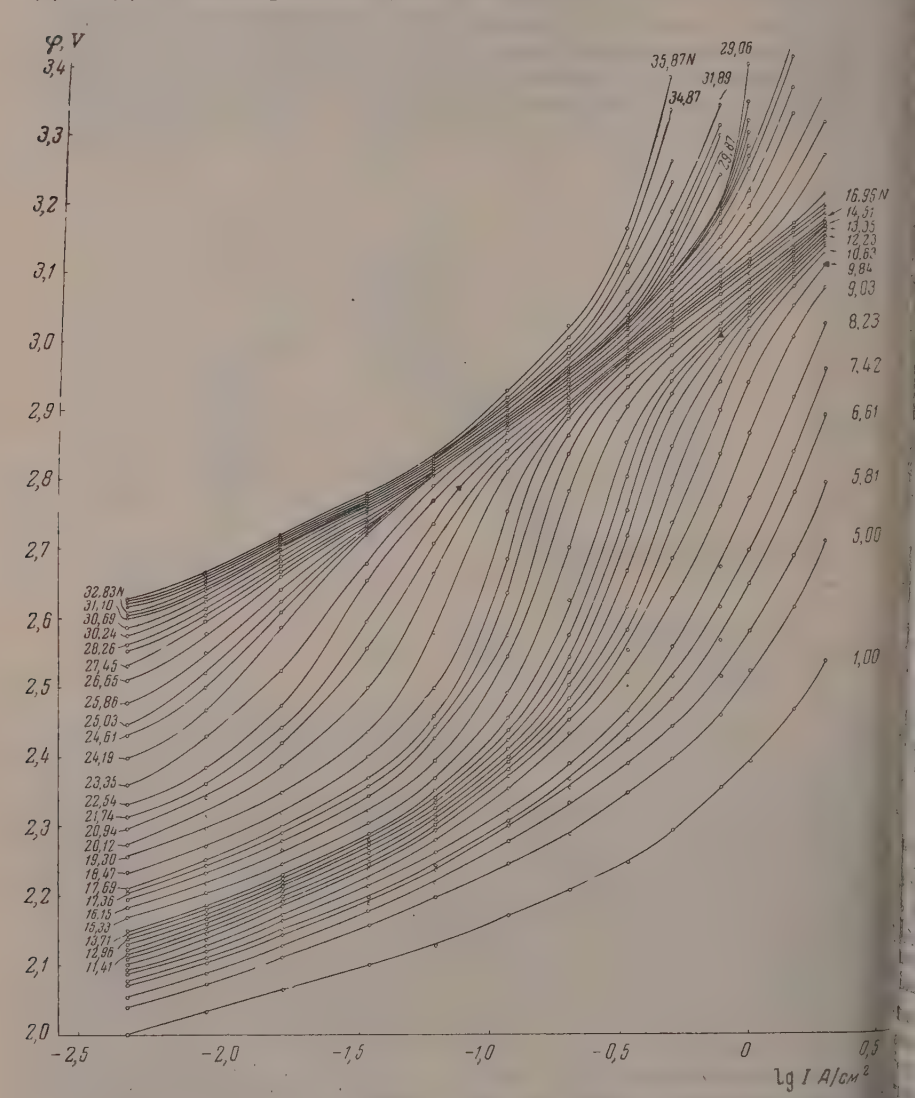


Рис. 5. Поляризационные кривые, полученные в растворах H_2SO_4 от 5,0 до 35,87

Сначала повышение концентрации H_2SO_4 вызывает быстрое падени скорости анодного процесса. В дальнейшем это падение замедляется почти полностью прекращается при достижении «особой точки» Д. И. Мен делеева $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (24,61 N H_2SO_4).

На рис. 6 этому моменту соответствуют участки кривых, почти па-[?]ллельные оси абсцисс. При очень высоких концентрациях H_2SO_4 ско-[?]ть анодного процесса вновь резко падает из-за наступления «анодного [?]екта».

Сравнение кривых рис. 2 и 6 показывает, что наибольший рост [?]енциала анода и выхода по току активного кислорода с концентра-[?]й серной кислоты наблюдается для одних и тех же интервалов кон-[?]трации: 5—10 N при $I = 2{,}0$ А/*см*²; 7—13 N при $I = 0{,}75$ А/*см*² [?] 2—21,7 N при $I = 0{,}075$ А/*см*². В первых двух интервалах концен-[?]ции H_2SO_4 содержание ионов HSO_4^- еще не достигает своего макси-[?]ьного значения [9]. Поэтому быстрое падение скорости анодного

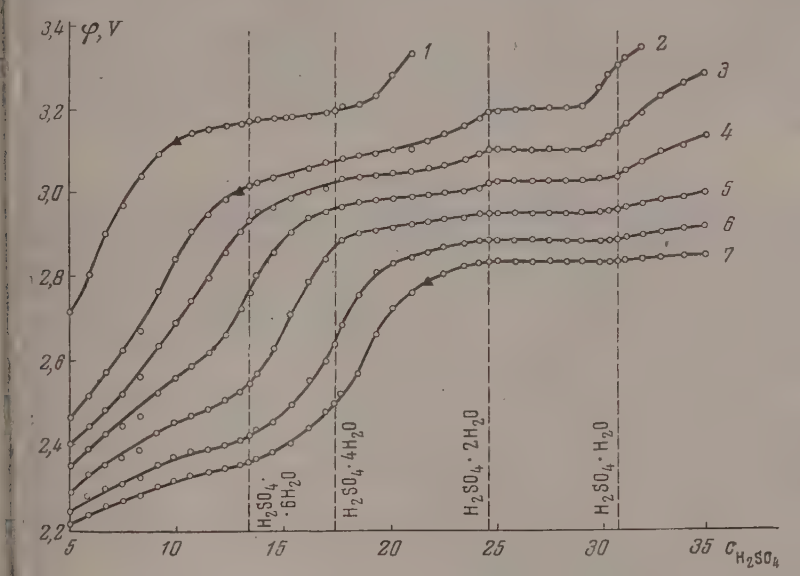


Рис. 6. Зависимость потенциала анода от концентрации серной кислоты при I = const. 1 — $I = 2{,}0$ А/*см*²; 2 — $I = 0{,}75$ А/*см*²; 3 — $I = 50$ А/*см*²; 4 — $I = 0{,}33$ А/*см*²; 5 — $I = 0{,}20$ А/*см*²; 6 — $I = 0{,}107$ А/*см*²; 7 — $I = 0{,}075$ А/*см*²

[?]есса не может быть связано с затруднением электроокисления HSO_4^- [?]O_8^{2-} из-за недостатка ионов HSO_4^-. В связи с этим реально допус-[?] что процесс образования надсерной кислоты $2HSO_4^- - 2e \rightarrow 2HSO_4 \rightarrow$ [?] S_2O_8 по своей природе является более медленным процессом, чем [?]есс выделения кислорода (2).

[?]ыше отмечалось, что в растворах 9,84 N; 12,96 N и 21,74 N H_2SO_4 [?]ция анодного разложения SO_5^{2-} начинает играть существенную роль [?]дном процессе при плотностях тока, соответственно близких к 2,0; [?]я 0,075 А/*см*². На рис. 6 эти точки (отмечены зачерненными тре-[?]никами) соответствуют началу замедления падения суммарной ско-[?] анодных реакций. По-видимому, оба эти явления взаимосвязаны. [?] N раствор серной кислоты ($H_2SO_4 \cdot 2H_2O$) — очень характерная «осо-[?]очка» для изучаемого процесса. Здесь при всех трех исследуемых [?]остях тока достигается максимальный выход мононадсерной кисло-[?]ис. 4) и наступает задержка роста потенциала при дальнейшем [?]чении концентрации H_2SO_4 (рис. 6). Все это может быть объяс-[?] еще большим увеличением доли тока, идущей на реакцию анодного [?]жения SO_5^{2-} и наступление более глубокой деполяризации анода.

Возможно, что в районе «особой точки» Д. И. Менделеева $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ и при более высокой концентрации серной кислоты и реакция (4) становится одним из основных анодных процессов.

Такое ускорение реакции (4), по-видимому, вызвано дальнейшим уменьшением сольватации ионов SO_5^{2-}, так как при стехиометрическом соотношении H_2SO_4 и H_2O, равном 1 : 2, присутствующая в анолите вода будет в основном гидратировать ионы H^+ и HSO_4^-, а не SO_5^{2-}.

Другой особенностью электролиза сильно концентрированных растворов является чрезвычайно низкий, а при некоторых условиях и нулевой выход по току надсерной кислоты (рис. 3), что связано с сильным каталитическим влиянием серной кислоты на реакцию гидролиза $H_2S_2O_8$. Возможно, что одной из причин ускорения реакции (3) с ростом концентрации H_2SO_4 является уменьшение гидратации ионов в растворе. Последнее обстоятельство согласуется с экспериментальным фактом значительного увеличения выхода H_2SO_5 в растворах, более концентрированных, чем 13,35 N ($H_2SO_4 \cdot 6H_2O$). Однако окончательный вывод по этому вопросу можно сделать только на основании специального исследования.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование кинетики электроокисления серной кислоты в зависимости от ее концентрации методом поляризационных кривых и путем измерения выхода по току основных продуктов электролиза.

2. Установлено отсутствие каких-либо характерных изменений выхода по току надсерной кислоты и всего активного кислорода при концентрациях H_2SO_4, соответствующих «особым точкам» Д. И. Менделеева $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$; $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$; $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot H_2O$.

3. Найдено, что образование мононадсерной кислоты зависит от изменения степени гидратации ионов. При плотностях тока 2,0; 0,75 и 0,075 А/$см^2$ выход H_2SO_5 заметно возрастает в растворах, концентрация которых выше 13,35 N ($H_2SO_4 \cdot 6H_2O$), и достигает своего максимального значения при 24,61 N ($H_2SO_4 \cdot 2H_2O$).

4. Установлено, что при плотностях тока выше 10^{-2} А/$см^2$ зависимость потенциала анода от логарифма плотности тока имеет сложный вид и не описывается уравнением Тафеля.

6. На основании совместного анализа выходов по току основных продуктов электролиза и поляризационных кривых высказаны соображения о характере распределения тока между отдельными анодными реакциями при изменении концентрации H_2SO_4 от 5,0 до 35,87 N. Показано, что реакция анодного разложения мононадсерной кислоты играет весьма значительную роль в процессе электролиза и что доля тока, идущая на эту реакцию, зависит от плотности тока и концентрации серной кислоты.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
19.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Elbs u. O. Schönherr, Zs. Elektroch., **1**, 417, 467, 1895.
2. F. Foerster, Elecrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig 1922, стр. 836. E. Müller, H. Schellhaas, Zs. Electrochem., **13**, 257, 1907.
3. K. Elbs u. O. Schönherr, Zs. Electrochem., **2**, 162, 247, 1895; W. Bancroft, Trans. Electrochem., Soc. **71**, 195, 1937; А. И. Бродский, А. С. Афанасьев, М. Г. Дикова, Журн. прикл. химии, **5**, 929, 1932; О. Есин и А. Алфимова, Журн. физ. химии, **3**, 439, 1932; **5**, 480, 1934; **6**, 779, 1935; S. Glasstone, A. Hickling, Electrolytic oxidation and reduction London, 1945, стр. 251; R. Matsuda, H. Konya, T. Nishimori, Bull. Chem. Soc. Japan, **12**, 425, 1937; Н. А. Изгарышев и А. А. Петрова, Журн. физ. химии, **24**, 881, 1950; А. Н. Фрумкин, Р. И. Каганович, М. А. Герович, В. Н. Васильев, ДАН, **102**, 981, 1955.

. Ф. Тредвелл и В. Голл, Курс аналитической химии. Объемный и газовый анализ, ГНТИ НКТП СССР, 1931, стр. 101.
. Е. А. Ефимов и Н. А. Изгарышев, Журн. физ. химии, 30, 1606, 1956.
. Д. И. Менделеев, Избранные сочинения, Госхимиздат, 1934, т. III, стр. 205.
Н. А. Изгарышев и Е. А. Ефимов, Журн. физ. химии, 30, 1805, 1956.
Р. И. Каганович, А. М. Герович и Э. Х. Еникеев, ДАН СССР, 108, 107, 1956.
T. Young, L. Blatz, Chem. Rev., 44, 93, 1949.
Е. А. Ефимов и Н. А. Изгарышев, ДАН 106, 1039, 1956.

A KINETIC STUDY OF THE ELECTROOXIDATION OF SULFURIC ACID

E. A. Efimov* and *N. A. Izgaryshev

(*Moscow*)

Summary

A kinetic study of the electrooxidation of sulfuric to persulfuric acid was made by ıns of the polarization curve method and of current efficiency measurements. The racter of the current distribution between the individual anodic reactions accompa- ıg the process of the oxidation of HSO_4^- to $S_2O_8^-$ on changing the sulfuric acid concent- on in the electrolyte from 6.0 to 35.87 *N* was examined.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА С НИКЕЛЕМ МЕТОДОМ КОНТАКТНОЙ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ

Н. А. Шурмовская и Р. Х. Бурштейн

В предыдущих статьях [1] было исследовано изменение работы выход электрона при первичных стадиях окисления железа и при поглощени различных количеств кислорода на платине. Полученные результат свидетельствуют об изменении характера связи в зависимости от услови взаимодействия металла с кислородом.

При низких температурах адсорбция кислорода на железе увеличивает работу выхода электрона. При более высоких температурах поглощение небольших количеств кислорода уменьшает работу выхода электрона. Последнее мы объясняли «подползанием» кислорода под верхни слой металла. Увеличение работы выхода, вызванное адсорбцией больши количеств кислорода, связано с достройкой поверхностного окисла Работа выхода перестает меняться с увеличением количества поглощенного кислорода [1], когда этот окисел образует отдельну фазу.

Иное влияние оказывает кислород на работу выхода электрона из платины. Работа выхода электрона из платины, поглотившей кислород, сначала увеличивается, а затем постепенно уменьшается во времени и становится равной работе выхода из чистой платины. Это явление связан с проникновением кислорода в глубь платины [1].

Из полученных данных следует, что «подползание» атомов кислород под верхний слой металла на определенное расстояние приводит к мак симальному уменьшению работы выхода; при более глубоком проникно вении кислорода в металл действие кислорода сказывается меньше, работа выхода приближается к работе выхода из чистого металла.

Интерес к рассматриваемому кругу явлений — влиянию кислорода, поглощенно металлами, на величину эмиссионного тока — в последнее время возрос в связи с раб тами Крамера [2] по «экзоэлектронам». Из этих работ следует, что на поверхностя подвергнутых механической обработке, эмиссионный ток больше, чем на необраб танных. Наблюдаемый эффект, вызванный механической обработкой, пропадает со вр менем. Для объяснения этих явлений выдвинуто несколько предположений. Наибол правдоподобным является представление о влиянии окисной пленки на величину эмисс онного тока. Изменение эмиссионного тока при взаимодействии металла с кислородом нашло до сих пор достаточно убедительного объяснения. Сопоставление данных по де ствию механической обработки металла на величину эмиссионного тока с приведенны выше результатами по влиянию поглощенного железом кислорода на контактную ра ность потенциалов свидетельствует о близости механизмов описанных явлений. Ха сель, Хоутерманс и Зейгер [3] считают, что причиной увеличения эмиссионного то является энергия, выделяющаяся при взаимодействии металла с кислородом. Одна это представление, вероятно, неправильно, так как оно не учитывает изменение рабо выхода электрона, происходящее при поглощении металлом кислорода. Поглоще небольших количеств кислорода после механической обработки должно приводить увеличению эмиссионного тока уже вследствие уменьшения работы выхода электро По мере увеличения количества поглощенного кислорода происходит увеличение р боты выхода, что приводит к уменьшению эмиссионного тока. Следует также указат что увеличение эмиссионного тока, вызванное поглощением небольших количеств к лорода на железе, в условиях хорошего вакуума сохраняется в течение длительно времени, что является подтверждением сделанного вывода, что изменение эмиссии происходит за счет энергии, выделяющейся при протекании реакции.

Близкими к нашим представлениям являются представления, выдвинутые Гр бергом и Райтом [4], которые считают, что увеличение фоточувствительности после ханической обработки связано с уменьшением работы выхода. Однако механ

заимодействия металла с кислородом, приводящий согласно этим авторам к уменьшению работы выхода электрона, отличен от предложенного нами. Эти авторы приходят выводу, что уменьшение работы выхода электрона при поглощении кислорода можно бъяснить образованием на поверхности металла полупроводника с вакантными ионами ислорода, действующими как электронные ловушки. По нашему мнению, учитывая, го количество поглощенного кислорода на железе, приводящее к максимальному меньшению работы выхода, меньше, чем требуется для образования мономолекулярэго слоя, такую поверхность нельзя рассматривать как полупроводник *.

Так как большинство имеющихся в литературе работ по влиянию кислорода на аботу выхода электрона проводились без учета количества поглощенного кислорода, о для установления общих закономерностей взаимоэйствия кислорода с металлами представляет интерес сследовать эти явления на большем количестве бъектов.

В настоящей работе исследовано влияние ислорода, поглощенного при различных температурах, на работу выхода электрона из икеля.

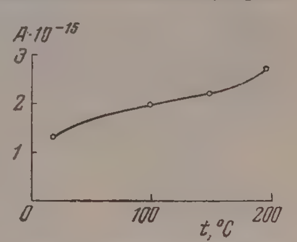
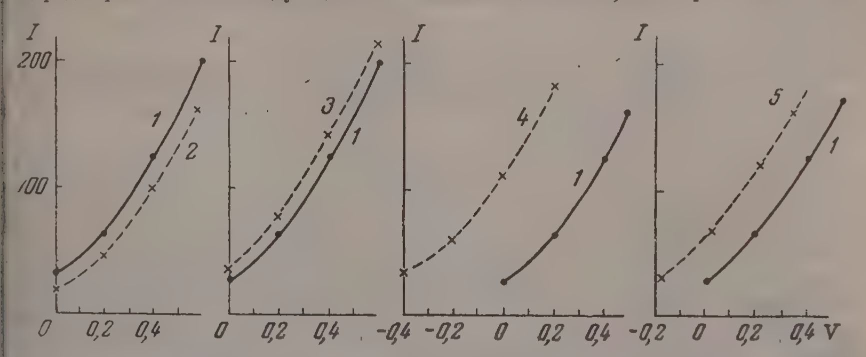


Рис. 1. Зависимость количества поглощенного кислорода от температуры

Литературные данные по этому вопросу весьма ротиворечивы. Согласно Босворту [5] кислород, поглоенный никелем, увеличивает работу выхода электрона а 1,4 V. По Хантеру [6], поглощенный никелем кислоод уменьшает работу выхода электрона на 1,08 V. По анным Хакермана работа выхода электрона из никея при небольших давлениях кислорода уменьшается а 0,1 V [7].

Прибор, в котором производились наши измерения, подробно описан в одной из редыдущих работ [1]. Он представляет собой диод с подвижным вольфрамовым катодом; анодом служила исследуемая никелевая пластинка. Конструкция прибора дает озможность сочетать измерения контактной разности потенциалов с адсорбционными змерениями, а также производить адсорбцию на аноде, не загрязняя кислородом атод.

Анодом служила пластинка размером 6 $см^2$ из спектрально чистого никеля фирмы Хильгер». Предварительная обработка электрода заключалась в его восстановлении в эдороде при 400° С и последующем обезгаживании до 10^{-7} *мм* рт. ст. при 800—900° С.**



ис. 2. Вольтамперные характеристики для чистого никеля и никеля, поглотившего $3 \cdot 10^{15}$ *мол.* $O_2/см^2$ истинной поверхности: *1* — для чистого никеля; *2*, *3*, *4*, *5* — для никеля, поглотившего O_2 при 35°, 44°, 100° и 150°С

агревание в вакууме производилось током высокой частоты. Изменение работы выода электрона из никеля, вызванное поглощенным кислородом, определялось по сдвивольтамперных характеристик, полученных с чистым никелем, и никелем, поглоившим кислород при температурах 35—150° С. Измерение эмиссионного тока произодилось гальванометром чувствительностью $1 \cdot 10^{-10}$ А. Температура анода при снятии ольтамперных характеристик диода была равна 35° С.

---

* Эти соображения также относятся к высказываниям Захтлера по поводу нашей аботы (J. Chim. Phys., 54, 110,1957.

** Предположение Захтлера о том, что в наших опытах мог оставаться кислород на оверхности металла, мы считаем не правдоподобным, так как восстановление водоодом производилось многократно. В случае массивной платины существенное знаение для ее очистки имеет также обезгаживание при 1100—1200°С. ДАН, 198, 81, 93,1951.

Исследование поглощения кислорода на никеле при разных температурах показало, что количество кислорода, соответствующее быстрой стадии поглощения (А молекул/*см*²), растет с температурой (рис. 1).

В приведенной ниже серии опытов снимались вольтамперные характеристики диода как с чистым никелем, так и с никелем, поглотившим кислород при различных температурах. Количество поглощенного кислорода в этих опытах было равно $1{,}3 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 *см*² истинной поверхности, что примерно соответствует одному слою NiO на поверхности никеля. Результаты опытов приведены на рис. 2, где на оси абсцисс отложено анодное напряжение V, а на оси ординат — величина, пропорциональная силе эмиссионного тока I. На рис. 3 представлены результаты, выражающие зависимость контактной разности потенциалов θ от температуры

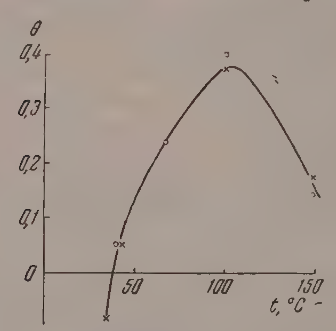


Рис. 3. Зависимость контактной разности потенциалов от температуры поглощения кислорода

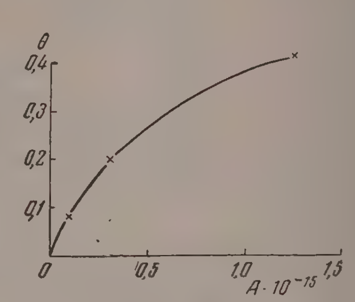


Рис. 4. Зависимость контактной разности потенциалов от количества поглощенного кислорода при 100° С

поглощения кислорода, полученные в двух сериях опытов. θ — со знаком плюс соответствует уменьшению работы выхода электрона, а со знаком минус увеличению работы выхода электрона.

На рис. 4 приведены результаты, выражающие зависимость между количеством поглощенного при 100°С кислорода (A молекул/*см*²) и контактной разностью потенциалов θ.

Результаты, полученные при исследовании влияния поглощенного кислорода на работу выхода электрона из никеля, весьма сходны с результатами, приведенными выше по влиянию кислорода на работу выхода электрона из железа. При низкой температуре (35°С) кислород, поглощенный никелем, приводит к увеличению работы выхода электрона. Если поглощение кислорода происходит при более высокой температуре, то имеет место уменьшение работы выхода электрона. Это, как и в случае железа, по-видимому, связано с подползанием кислорода под верхний слой атомов металла. Изменение контактной разности потенциалов в сторону увеличения работы выхода выше 100°С обусловлено, вероятно, более глубоким проникновением кислорода в решетку никеля. Из данных, приведенных на рис. 4, видно, что при поглощении никелем кислорода в количестве $0{,}1 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 *см*², что в 10 раз меньше того количества, которое требуется для покрытия поверхности мономолекулярным слоем NiO, наблюдается заметное уменьшение работы выхода электрона.

Выше было показано, что уменьшение работы выхода электрона, вызванное поглощением кислорода, нельзя объяснить образованием на поверхности металла полупроводника.

Представления Грунберга и Райта [4] в случае никеля во всяком случае неприменимы, так как окись никеля является типичным полупроводником с недостатком металла.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за интерес к данной работе.

ВЫВОДЫ

1. Исследована зависимость контактной разности потенциалов от ·мпературы и количества поглощенного кислорода на никеле. Показано ·о при низких температурах (35°С) кислород увеличивает работу выхода ·ектрона; при более высоких температурах кислород уменьшает работу ·ıхода электрона из никеля. Кислород, поглощенный при 100°С, в ко·ıчестве 1,3 · 10^{15} *мол.* O_2/*см*^{2} истинной поверхности приводит к умень·ению работы выхода электрона на 0,37—0,4 eV.

2. Как и в более ранних работах, наблюдаемое уменьшение работы ·ıхода электрона объясняется подползанием кислорода под верхний ·ой атомов никеля.

3. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными влиянию механической обработки на величину эмиссионного тока.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
27 VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова и И. А. Зайденман, Журн. физ. химии, 24, 214, 1950; Р. Х. Бурштейн и М. Д. Сурова, ДАН, 61, 75, 1948; Т. В. Калиш и Р. Х. Бурштейн, ДАН, 81, 1093, 1951.
J. Kramer, Zs. f. Phys., 125, 739, 1949; J. Kramer, Zs. f. Phys. 13, 629, 1952.
O. Haxel, P. G. Houtermans, K. Seiger, Zs. f. Phys. 130, 109, 1951.
L. Grunberg, K. H. R. Wright, Proc. Roy. Soc. A 232, 402, 1955.
R. Bosworth, Trans. Farad. Soc., 35, 397, 1939.
J. Hanter, Phil. Mag., 19, 959, 1935.
L. Antes, N. Haeckerman, Journ. Appl. Phys. 22, 1395, 1951.

INTERACTION BETWEEN OXYGEN AND NICKEL INVESTIGATED BY THE CONTACT POTENTIAL DIFFERENCE METHOD

N. A. Shurmovskaya and *R. Kh. Burshtein*

(*Moscow*)

Summary

An investigation has been made of the dependence of the contact potential differ· on the temperature and on the amount of oxygen sorbed on nickel. At low tem·tures (35° C) the sorbed oxygen increases the work function, at higher temperatures ·rs it. Oxygen sorbed at 100°C to the amount of 1·3 × 10^{15} molecules/cm^2 of the surface, corresponding to the formation of a film with a thickness of about one ·entary cell NiO, lowers the work function by 0.37—0.4 eV.

As in earlier studies the decrease in the work function is explained by the ·ing of the oxygen under the upper layer of the nickel atoms. The results obtained · been compared with published data on the effect of mechanical treatment on the ·e of the emission current.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ГАЗОВ

В. Я. Басевич

[illegible]

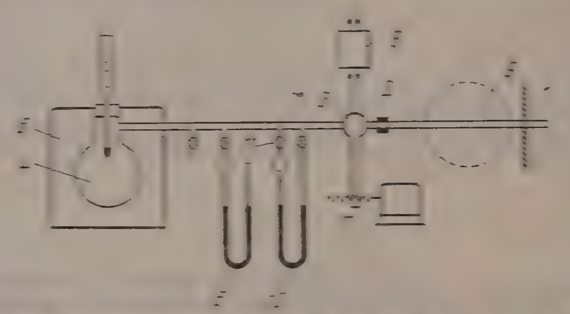


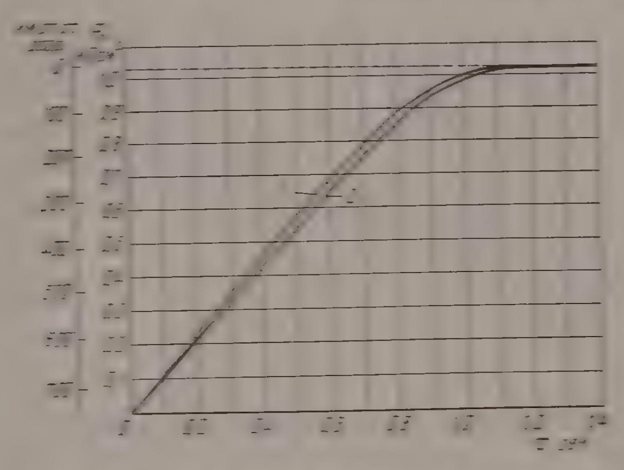
Рис. 1. [illegible]

[illegible]

$$[illegible]$$

[illegible]

$$[illegible]$$



Поскольку выражение (4) является приближенным, нельзя удовлетвориться расчетом значений P_c, а целесообразно предварительно произвести тарировку прибора для определения зависимости P_c от состава газа, который в дальнейшем будет анализироваться. В случае анализа двухкомпонентной газовой смеси, для чего описываемая методика наиболее удобна, определяется зависимость P_c от содержания компонент.

Для примера на рис. 3 приведена тарировочная зависимость разности давлений в сосуде при перепуске воздуха $P_{с.в}$ и бензино-воздушной смеси $P_{с.т}$, $\Delta P = P_{с.в} - P_{с.т}$ от ее состава. В этом случае для определения ΔP вообще удобнее пользоваться дифференциальным манометром *10* (рис. 1), в котором после перепуска воздуха кран *11* закрывается, и при последующем перепуске смеси производится непосредственный отсчет разности ΔP.

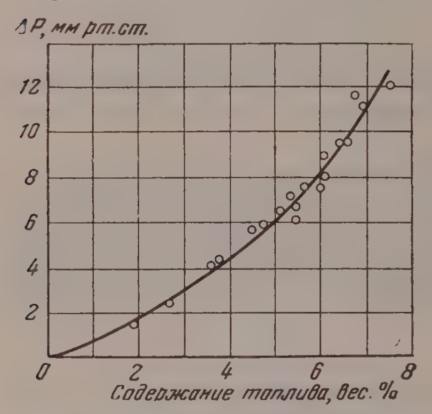


Рис. 3. Тарировочная зависимость разности давлений ΔP по процентному содержанию топлива в смеси

Следует отметить, что если температура T_0 и давление P_0 анализируемого газа меняются от опыта к опыту и не могут строго контролироваться, целесообразен предварительный отбор газа в емкость, где может поддерживаться постоянство T_0 и P_0 (*9*, показана пунктиром на рис. 1). В этом случае расчетные формулы (1) — (4) несколько изменят свой вид.

Влияние различных факторов на точность анализа видно из формулы (4).

Методика была проверена и применена в работе, показав удовлетворительные результаты.

В заключение укажем, что, как это видно из выражения (4), приложение термодинамического метода не ограничивается анализом газов, но может быть распространено на определение температуры и давления газа в тех случаях, когда использование прямых методов измерения затруднено (например, измерение температуры влажных смесей в отсутствие равновесия между жидкой и паровой фазой).

Академии наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
2. VI. 1956

A THERMODYNAMIC METHOD OF GAS ANALYSIS

V. Ya Basevich

(*Moscow*)

Summary

The report describes a method for the analysis of gases, based on their thermodynamic properties, according to which the gas analyzed is passed through an opening of known diameter into an evacuated vessel, after which the quantity of the gas is measured. The method has been verified on hydrocarbon fuel-air mixture. Experiments have shown that the method gives satisfactory results also in analysis of humid gaseous mixtures.

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ И ЕГО АБСОЛЮТНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА РЕФРАКТОМЕТРОМ ИРФ-23

В. П. Фронтасьев и Л. С. Шрайбер

Отсутствие надежных экспериментальных данных о температурном коэффициенте показателя преломления $\Delta n/\Delta t$ по многим чистым жидкостям, не говоря уже о многокомпонентных жидких системах, послужило поводом к разработке усовершенствованного метода рефрактометрического определения показателя преломления жидкостей и его абсолютного температурного коэффициента.

Наиболее удобным и оптически совершенным прибором для определения n_λ^t по методу предельного угла является выпускаемый в настоящее время нашей промышленностью рефрактометр ИРФ-23. Однако достоинства этого прибора значительно снижаются существенными недостатками в термостатирующем устройстве и способе измерения температуры исследуемой жидкости.

В настоящей статье описывается несложное дополнительное приспособление к рефрактометру ИРФ-23, позволяющее значительно повысить точность его измерений и определять $\Delta n/\Delta t$ при малых разностях температур, что имеет особое значение для исследования температурной зависимости самого показателя преломления *.

Для решения поставленной задачи были предварительно проанализированы основные источники погрешностей измерений n_λ^t указанным прибором. Многочисленные серии опытов, проведенные в различных условиях, показали, что точность измерений n_λ^t, принятая равной $\pm 1 \cdot 10^{-4}$, для данного типа рефрактометра при измерениях до 60° С может быть выдержана лишь в том случае, когда температура исследуемой жидкости близка к температуре окружающей среды. В противном случае указанная выше точность уже не может быть достигнута. Если температура $t_р$ термостатирующей рефрактометр воды выше комнатной $t_к$, то температура слоя испытуемой жидкости вблизи поверхности призмы оказывается ниже температуры, отсчитываемой по термометру рефрактометра. Наряду с этим отсутствие герметизации кюветы для жидкости обусловливает не обнаруживаемое термометром рефрактометра, понижение температуры, вызванное тепловым эффектом испарения. Испарение в негерметизированной кювете приводит к изменению концентрации компонентов при исследовании жидких систем. Температурные неоднородности, как в самой жидкости, так и в призме при $t_р \neq t_к$, затрудняют отсчет предельного угла в результате нечеткости границы в поле зрения зрительной трубы рефрактометра.

При работе с некоторыми растворителями погрешности могут возникнуть также за счет загрязнения испытуемой жидкости клеем, которым приклеивается на призме стеклянное кольцо кюветы для жидкости.

Упомянутые источники погрешностей были по возможности устранены путем герметизации кюветы и крепления ее кольца к призме без применения клея; исключения температурных неравномерностей, возникающих в испытуемой жидкости; определения истинной температуры в слое исследуемой жидкости вблизи поверхности призмы так, чтобы ошибка при измерении $\Delta n/\Delta t$, вносимая отсчетом Δt, не превышала бы ошибок, вносимых оптико-механической системой при отсчете Δn.

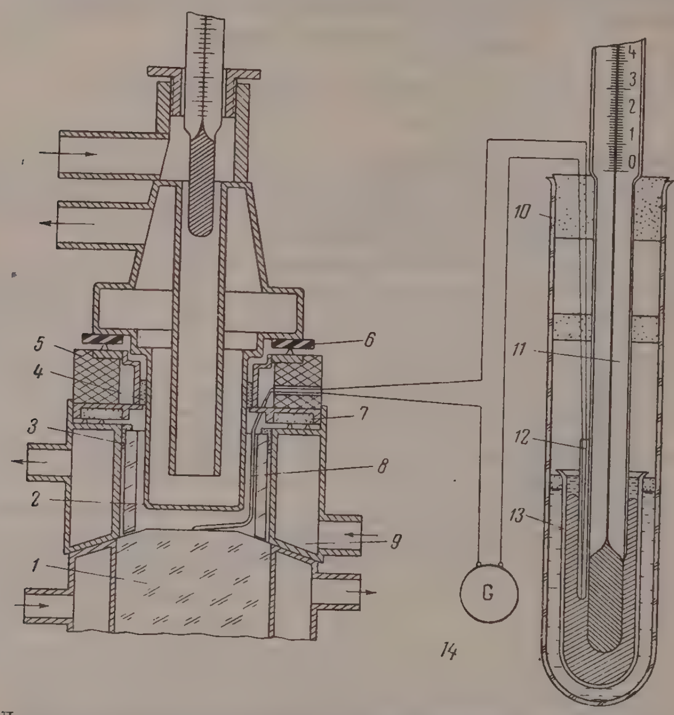
АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Неудовлетворительное термостатирование призмы и кюветы с жидкостью является основным источником возникновения в них нежелательных температурных градиентов, вносящих ошибки при определении температур и затрудняющих отсчет предельного угла преломления. Этот недостаток может быть в значительной мере устранен при помощи полой рубашки *9*, изготовленной из латуни и надеваемой на кювету *3* (рисунок). С той стороны рубашки, которая обращена к источнику света, в рубашке сделана выемка

* Первоначальная конструкция такого приспособления была впервые применена одним из нас на рефрактометре Пульфриха [1, 2].

для прохождения луча. Через полость рубашки пропускается ток воды, термостатирующей рефрактометр. Термостат, питающий рефрактометр, поддерживал заданную температуру с точностью до тысячных долей градуса. Термостатирующий цилиндрик 2 питался параллельно с рубашкой призмы; с последней была последовательно соединена рубашка кюветы. Через них пропускался ток воды, равный одному и двум литрам в минуту соответственно.

Чтобы избежать употребления каких-либо клеящих веществ, крепление стеклянного кольца кюветы к призме было осуществлено при помощи прижимного пружинного приспособления, не изображенного на рисунке; стеклянное кольцо предварительно тщательно пришлифовывалось к призме; уплотняющей прокладкой служила шайба



Дополнительное приспособление к рефрактометру ПРФ-23 для термостатирования и измерения температуры жидкости в кювете. *1* — призма; *2* — термостатирующий цилиндрик; *3* — кювета; *4* — уплотняющее пробковое кольцо; *5* — кольцевая прокладка; *6* — резиновая шайба; *7* — пробковая шайба; *8*— защитный чехол спая термопары; *9* — термостатирующая рубашка кюветы; *10*—стеклянная пробирка (большая); *11* — термометр Бекмана; *12* — стеклянный капилляр; *13* — стеклянная пробирка (малая); *14* — гальванометр

из тонкой золотой фольги (0,01 *мм*). Укрепленная таким образом кювета хорошо держала любую жидкость.

Герметизация кюветы с жидкостью была достигнута устройством, состоящим из пробкового кольца, плотно закрывавшего узкую кольцевую щель между кюветой и окружающей ее рубашкой, кольцевой прокладкой *5*, служащей для крепления термопары и снабженной пробковой шайбой *7*. Последняя прижимается к двум кольцевым выступам, имеющимся на верхнем торце рубашки кюветы. Кольцевой зазор между описанным приспособлением (кольцевой прокладкой) и термостатирующим цилиндриком *2* закрывается пробковым кольцом *4*, резиновая шайба *6* служит амортизатором и добавочным уплотнителем. Дополнительное термостатирование и герметизация кюветы дали возможность почти полностью устранить зависимость температуры преломляющего слоя жидкости от температуры комнаты. Даже при $t_р - t_к = 30°$ C сохраняется необходимая четкость граничной линии в поле зрения рефрактометра и измерение угла производится с точностью $\pm 0{,}001°$.

Температура слоя жидкости вблизи поверхности призмы измерялась при помощи термопары медь-константан, присоединенной к зеркальному гальванометру *G*

ипа М-21. Цена деления шкалы гальванометра была равна 0,0043 град/деление. Один пай термопары был вмонтирован в защитный чехол *8*, изготовленный из никелевой редварительно отплатинированной) трубки. Внешний диаметр трубки составляет ,55 *мм*, толщина ее стенок не превышает 0,05 *мм*, толщина закрытого конца чехла о спаем после его прокатки была равна 0,25 *мм*. Способ крепления чехла термопары кольцевой прокладке *5* показан на рисунке. Конец чехла со спаем касался середины ерхней грани призмы. В этом случае спай принимал истинную температуру слоя идкости, прилегающего к поверхности призмы. Второй спай термопары в стеклянном апилляре *12* помещался вместе с ртутным резервуаром термометра Бекмана *11* в инерционную систему, которая, в свою очередь, погружалась в термостат. Инерционная истема состояла из стеклянной пробирки *10*, в которую вставлялась пробирка *13*, еньшего диаметра, наполненная ртутью. Пространство между пробирками заполнялось вазелиновым маслом. Для предотвращения испарения ртути поверх нее наливался лой масла. Термостат, не изображенный на рисунке, поддерживал заданную температуру с точностью $\pm 0{,}01°$ С. Импульсы колебания температуры сглаживались инерционной системой до тысячных долей градуса. Описанное устройство, как показали пециальные испытания, обеспечивало с достаточной степенью точности постоянное авенство температур второго спая термопары и резервуара термометра Бекмана. аким образом истинная температура слоя жидкости вблизи поверхности призмы определялась путем алгебраического суммирования показаний термопары и термометра екмана.

В ходе измерений температура инерционной системы второго спая термопары оддерживалась примерно равной температуре первого спая, что позволяло использовать термопару, по существу, как нуль-инструмент (показания гальванометра, как равило, не превышали $\pm$ 10 делений шкалы). Такой способ измерений имеет существенные преимущества, так как при малых отклонениях показаний гальванометра от улевого значения можно избежать ошибок, связанных с теми или иными неточностями градуировки термопары, и пренебречь ошибками, зависящими от изменений параметров гальванометра и цепи в результате колебаний температуры окружающей среды радуировка термопары и установка нуля отсчета термометров Бекмана и термометра ефрактометра были произведены по одному и тому же, тщательно выверенному, нормальному термометру. Такая система отсчета дает возможность точно измерять температуру слоя испытуемой жидкости и отнести показатель преломления к истинной мпературе его измерения, независимо от внешних условий.

ТОЧНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ

Как отмечалось выше, предложенная методика измерений позволяет независимо т $t_к$ производить отсчет предельного угла преломления φ с точностью $\pm 0{,}001°$. реднее из пяти отсчетов воспроизводилось с точностью 0,0004°, что соответствует абсолютной ошибке, обусловленной недостатками оптико-механической системы $\delta_{о.м}n = \pm 3\cdot 10^{-6}$.

Точность измерения температуры преломляющего слоя определяется ошибками ри отсчете температуры по термометру Бекмана и при отсчете показаний гальванометра. Первая из них составляла $\pm 0{,}001°$ С, вторая была равна $\pm 0{,}002°$ С. Предельная ошибка при определении температуры слоя жидкости будет в таком случае $\pm 0{,}003°$ С. Предельная абсолютная ошибка в определении n_λ^t, обусловленная точностью отсчета температуры для жидкости с $\Delta n/\Delta t \approx 5\cdot 10^{-4}$ град$^{-1}$, имеет при казанных условиях величину $\delta_t n = \pm 2\cdot 10^{-6}$, что не превышает ошибок, обусловенных оптико-механической системой прибора.

Таким образом, общая предельная ошибка при определении составляет $\delta = \delta_{о.м}n + \delta_t n = 3\cdot 10^{-6} + 2\cdot 10^{-6} = \pm 5\cdot 10^{-6}$. Это позволяет утверждать, что при змерении температурного коэффициента рефракции $\Delta n/\Delta t$ при Δt порядка 5° С шибка не превысит $\pm 2\cdot 10^{-6}$ град.$^{-1}$, а при больших температурных интервалах на будет соответственно меньше.

В целях испытания вышеописанной методики были определены n_D^t и $(\Delta n/\Delta t)_D$ ля толуола и бензола при обычных условиях измерений без герметизации и дополнительного термостатирования и при наличии последних. Температуры отсчитывались как по термопаре, так и по термометру рефрактометра. Полученные данные ведены в табл. 1. Как видно из таблицы, при измерении n_D^t без герметизации и писанного дополнительного термостатирования кюветы получаемый результат ущественно зависит от способа измерения температуры испытуемой жидкости ермопарой в прилегающем к призме слое или при помощи термометра рефрактометра), причем различие этих величин, как и следовало ожидать, значительно возрастает с увеличением разности $t_р - t_к$. Действительно, если при $t_р - t_к = 1{,}46°$ С ля толуола $\Delta n_D = 1\cdot 10^{-5}$, то при $t_р - t_к = 6{,}86°$ С, эта разность достигает уже начения $26\cdot 10^{-5}$, т. е. выходит далеко за рамки допустимых паспортом прибора огрешностей. При наличии герметизации и дополнительного термостатирования юветы указанное выше различие n_D^t для того же толуола не превышает $6\cdot 10^{-5}$.

Сказанное в полной мере относится и к значению $(\Delta n/\Delta t)_D$, для которого разница в получаемых величинах значительно уменьшается при использовании предлагаемого метода измерений. Этот вывод подтверждается серией измерений и с другими жидкостями, из которых в табл. 1 помещены для иллюстрации лишь данные, относящиеся к бензолу.

Таблица 1

Вещество	$t_к$	$t_р$ по термопаре	$t_р$ по термометру	n_D	$(-\Delta n/\Delta t)_D \cdot 10^5$ (Δt—по термопаре)	$(-\Delta n/\Delta t)_D \cdot 10^5$ ($\Delta t_р$ —по термометру	n_D^* (t по термопаре)	n_D^* ($t_р$ по термометру)
Без герметизации и дополнительного термостатирования кюветы								
Толуол	18,6 18,3	20,033 24,690	20,06 25,16	1,496571 1,493917	57,0	52,1	1,496588 1,493740	1.496602 1,494000
	$\Delta t =$	4,657	5,10					
С герметизацией и дополнительным термостатированием кюветы								
»	17,3 18,3	19,983 24,960	20,02 25,06	1,496603 1,493760	57,1	56,4	1,496593 1,493737	1,496616 1,493795
	$\Delta t =$	4,977	5,04					
Бензол	22,0 21,0	19,909 25,020	19,86 25,06	1,501230 1,497938	64,4	63,3	1,501172 1,497951	1,501141 1,497976
	$\Delta t =$	5,111	5,20					

* Точно приведенные к 20° или к 25° С.

Измерение истинной температуры слоя, непосредственно прилегающего к поверхности призмы, и отнесение к ней коэффициента преломления испытуемой жидкости позволяют производить воспроизводимые измерения n_λ^t и $(\Delta n/\Delta t)_\lambda$ с достаточной точностью.

Таблица 2

Проба	n_D^{20} воды	n_D^{20} ацетона	n_D^{20} толуола
I	1,333033	1,358783	1,496596
II	1,333030	1,358788	1,496590
III	1,333035	1,358778	1,496593
Среднее	$1,333033 \pm 3 \cdot 10^{-6}$	$1,358783 \pm 5 \cdot 10^{-6}$	$1,496593 \pm 3 \cdot 10^{-6}$

В табл. 2 даны n_D^{20} некоторых жидкостей по результатам трех, следующих друг за другом измерений, на различных пробах. Опытные данные подтверждают расчетную точность измерений. Таким образом принятая для рефрактометра ИРФ-23 точность измерений $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ может быть повышена на один порядок.

Нами были определены абсолютные температурные коэффициенты некоторых органических жидкостей в интервале от 20 до 25° С (для линии натрия). Полученные результаты в сопоставлении с литературными данными представлены в табл. 3. Для литературных данных в каждом случае указывается средняя температура измерения.

Использованные в работе вещества были предварительно подвергнуты тщательной химической очистке. Этиловый спирт для измерений был взят 99,5%.

Таблица 3

Вещество	Собственные измерения n_D^{20}	n_D^{25}	$\left[-\frac{\Delta n}{\Delta t}\right]_D \cdot 10^6$	Литературные данные $t°$ средн.	$\left[-\frac{\Delta n}{\Delta t}\right]_D \cdot 10^6$	Источники
Ацетон	1,358784	1,356134	530	22,5	530	[3]
Бензол	1,501172	1,497951	644	20,0	645	[3]
				25,0	650	[3]
Толуол	1,496593	1,493737	571	25,0	567	[4]
Этиловый спирт	1,361515	1,359489	405	20,0	404	[5]
				25,0	410	[6]
Хлороформ	1,445623	1,442615	601	15,0	590	[7]
Уксусная кислота	1,372064	1,370157	381	25,0	380	[8]

Полученные значения $(\Delta n/\Delta t)_D$ находятся в хорошем согласии с литературными нными. Совпадение величины $(\Delta n/\Delta t)_D$ для ацетона с данными Кортена [3], может ыть, не является достаточно показательным, так как $(\Delta n/\Delta t)_D$ получено автором в результате измерений в широком температурном интервале: 0—45° С, что касается тальных веществ, то температурные интервалы или температуры, для которых ределялись $(\Delta n/\Delta t)_D$ указанными в таблице авторами, весьма близки к температурым условиям наших измерений. Расхождение по хлороформу примерно на 2% объясняется, очевидно, тем, что найденное для сравнения литературное значение относится 15° С, которое, естественно, должно быть ниже значения температурного коэффициента для 22,5° С.

Как видно из табл. 3, точность определения $\Delta n/\Delta t$ рекомендуемой нами модификаи рефрактометрического метода имеет порядок величины такой же, каким характеизуются спектрометрические измерения.

ВЫВОДЫ

1. Описан усовершенствованный метод определения показателя преломления идкостей и его температурного коэффициента рефрактометром ИРФ-23. Предлагаее дополнительное приспособление к ИРФ-23 дает возможность повысить точность мерений n_λ^t на один порядок.

2. Предложенная методика определения n_λ^t позволяет получить надежные значения температурного коэффициента жидкостей и жидких растворов $\Delta n/\Delta t$ при малых в сравнительно широком температурном интервале.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила
17. X. 1956

ЛИТЕРАТУРА

. В. П. Фронтасьев, Научный ежегодник Сарат. гос. ун-та за 1954 г. Саратов, 1955.
. В. П. Фронтасьев, Уч. зап., СГУ, физ. сб., т. **44**, 1955.
. Landolt-Bornstein, Phys. chem. Tabellen, II, 973, 1923.
. А. Вайсбергер, Физические методы органической химии, т. I, ИИЛ, 1950, стр. 481
. А. Г. Дорошевский, Исследование в области водно-спиртовых растворов, Москва, 1911.
. E. Hall a. A. R. Payne, Phys. Rev., 20, 249, 1922.
. J. Timmermans, F. Martin, Journ. chim. phys., **23**, 733, 1926.
. J. Timmermans, Hennaut-Roland, Journ. chim. phys., **27**, 401,1930.

AN IMPROVED METHOD FOR DETERMINING IN LIQUIDS THE REFRACTIVE INDEX AND ITS ABSOLUTE TEMPERATURE COEFFICIENT WITH THE AID OF THE REFRACTOMETER I. P. F. 23

V. P. Frontas'ev* and *L. S. Shraiber
(Saratov)

Summary

An improved method has been described for determining in liquids the refractive index d its temperature coefficient by means of the refractometer I. R. F. 23. A proposed laptation to the refractometer raises by one order the accuracy of measurement of the . The method proposed for measuring the n_λ^t gives reliable values for the temperare coefficient $\Delta n/\Delta t$ for liquids and liquid solutions for small Δt's over comparatively oad intervals of temperature.

ДИСКУССИЯ

К ВОПРОСУ О ПОЛЯРОГРАФИИ ГИДРОКСИЛАМИНА

З. Р. Грабовски и С. И. Жданов

Полярографические свойства гидроксиламина описаны в нескольких работах, в которых истолкования полученных данных не вполне совпадают. Рассмотрим в отдельности явления, наблюдаемые в буферных и в небуферных растворах.

1. Волна гидроксиламина, наблюдаемая в буферных растворах [1], была изучена Водражкой [2] и приписана им двухэлектронному восстановлению катиона NH_3OH^+

$$NH_3OH^+ + 2e + 2H^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O. \quad (1)$$

Константа кислотной диссоциации NH_3OH^+ близка к $1 \cdot 10^{-6}$. Поэтому при pH 6—1[…] процессу восстановления иона NH_3OH^+ предшествует очень быстрая реакция рекомбинации:

$$NH_2OH + H^+ \rightleftarrows NH_3OH^+. \quad (2)$$

Выводы Водражки впоследствии были подвергнуты сомнению. Было высказано предположение [3,4] о возможности выделения водорода по реакции

$$NH_3OH^+ + e^- \rightarrow {}^1/_2\, H_2 + NH_2OH. \quad (3)$$

В последнее время микрокулонометрическими измерениями было доказано [5], что волна гидроксиламина в буферных растворах действительно соответствует восстановлению иона NH_3OH^+ согласно уравнению (1). Анализ полярографических кривых позволил составить кинетическое уравнение процесса, которое имеет вид

$$i = k[NH_3OH^+]_S \exp\left(-\frac{\alpha F \varphi}{RT}\right), \quad (4)$$

где индекс S относится к поверхности электрода. Величина α оказалась близко к 0,59.

2. В небуферных растворах солянокислого гидроксиламина наблюдаются две волны. Вторая волна сильно сдвигается в сторону более положительных потенциалов с ростом заряда катионов индифферентного электролита [3]. В присутствии $LaCl_3$ на второй волне появляется скачок силы тока, что указывает на автокаталитический характер процесса. Вопрос о механизме автокатализа здесь обсуждаться не будет.

В отличие от второй положение первой волны почти не зависит от зарядности катионов фона. Ее потенциал полуволны лишь несколько более положителен, чем потенциал полуволны выделения водорода из кислых растворов, а высота примерно вдвое меньше высоты второй волны (т. е. составляет одну треть от суммарного предельного тока в растворах NH_4OCl). Это позволило приписать первую волну одноэлектронной реакции выделения водорода [3], а вторую — двухэлектронному восстановлению гидроксиламина [3, 4] *

$$NH_2OH + 2e^- + 3H^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O. \quad (5)$$

На основе этих представлений была предпринята попытка объяснения изменения поляризационной кривой HCl на фоне $LaCl_3$ при добавлении возрастающих количеств NH_2OH [4]. Принимая во внимание возможность протекания реакций (3) и (5), а также выделение водорода из кислых растворов, были вычислены величины предельных токов, которые в большей своей части совпали с опытными данными. Однако отклонения вычисленных величин предельных токов первой волны в присутствии относительно больших количеств NH_2OH от наблюдаемых на опыте заметно превышает погрешности эксперимента.

Сопоставление и обсуждение результатов работ, выполненных одновременно в Москве и в Варшаве, позволило выработать следующую общую точку зрения.

3. Первая волна солянокислого гидроксиламина в небуферных растворах $LaCl_3$ [3, 4] соответствует восстановлению иона NH_3OH^+ по уравнению (1). В этом процесс[…]

* В [4] указывается, что восстановление гидроксиламина может частично происходить и при потенциалах первой волны.

›оисходит потребление ионов водорода. Если единственным донором протонов будет м восстанавливающийся ион NH_3OH^+, то первой волне должно отвечать суммарное ›авнение реакции

$$3NH_3OH^+ + 2e^- \rightarrow NH_4^+ + H_2O + 2NH_2OH. \quad (6)$$

Вторая волна соответствует двухэлектронному восстановлению недиссоциирован-ıх молекул гидроксиламина NH_2OH. Из уравнения (6) уже следует наблюдающееся . опыте соотношение предельных токов первой и второй волн $NH_2OH \cdot HCl$, равное : 2.

Восстановление NH_3OH^+ протекает при более положительных потенциалах, чем H_2OH, аналогично многим другим случаям, в которых скорость необратимого вос-ановления кислоты больше, чем основания.

Рассмотрим теперь систему HCl + возрастающие количества NH_2OH на фоне Cl_3. Если концентрация свободно диффундирующих ионов водорода ниже некото-й величины (см. ниже), то суммарное уравнение реакции, отвечающей предельному ку первой волны, слагается из уравнений (1) и (6). Обозначим через x число ионов I_3OH^+, подвергающихся восстановлению, а через y—число ионов H^+, участвующих реакции; тогда в реакции должно участвовать еще согласно (6) $(2x - y)$ ионов I_3OH^+ в качестве доноров протонов и двух электронов. Суммарное уравнение имеет д:

$$x\,NH_3OH^+ + 2xe^- + y\,H^+ + (2x-y)\,NH_3OH^+ \rightarrow x\,NH_4^+ + x\,H_2O + (2x-y)\,NH_2OH. \quad (7)$$

Величина предельного диффузионного тока определяется скоростью диффузии агирующих частиц и описывается в первом приближении уравнением Ильковича

$$i_d = MnD^{1/2}C, \quad (8)$$

е $M = 605\,m^{2/3}\tau^{1}$. В дальнейшем мы принимаем (и это, по-видимому, близко к йствительности), что ион NH_3OH^+ и молекула NH_2OH имеют практически равные эффициенты диффузии, т.е.

$$D_{NH_2OH} \approx D_{NH_3OH^+}.$$

Стехиометрические коэффициенты уравнения (7) могут быть определены как личины диффузионных потоков соответствующих частиц:

$$(3x - y) = MD^{1/2}_{NH_2OH}\,[NH_3OH^+], \quad (9)$$

$$y = MD^{1/2}_{H^+}\,[H^+]. \quad (10)$$

сюда

$$3x = MD^{1/2}_{NH_2OH}\,[NH_3OH^+] + MD^{1/2}_{H^+}\,[H^+]. \quad (11)$$

к как восстановление гидроксиламина — процесс двухэлектронный, то

$$(i_d)_1 = nx = 2x = \frac{2}{3}M\,\{D^{1/2}_{NH_2OH}\,[NH_3OH^+] + D^{1/2}_{H^+}\,[H^+]\}. \quad (12)$$

При потенциалах второй волны происходит восстановление и молекул NH_2OH диффундирующих из глубины раствора

$$z = MD^{1/2}_{NH_2OH}\,[NH_2OH], \quad (13)$$

х и возникающих на поверхности катода по реакции (7)

$$(2x - y) = \frac{1}{3}M\,\{2D^{1/2}_{NH_2OH}\,[NH_3OH^+] - D^{1/2}_{H^+}\,[H^+] + 3D^{1/2}_{NH_2OH}[NH_2OH]\} \quad (14^*)$$

юда

$$(i_d)_2 = n(2x - y + z) = 2(2x - y + z),$$

$$(i_d)_2 = \frac{2}{3}M\,\{2D^{1/2}_{NH_2OH}\,[NH_3OH^+] - D^{1/2}_{H^+}\,[H^+] + 3D^{1/2}_{NH_2OH}\,[NH_2OH]\}. \quad (15)$$

мма предельных токов двух волн

$$(i_d)_1 + (i_d)_2 = 2MD^{1/2}_{NH_2OH}\,\{[NH_3OH^+] + [NH_2OH]\}. \quad (16)$$

ечает восстановлению всего количества гидроксиламина, диффундирующего к оду.

* Уравнение (14) получено из уравнений (10) и (11).

Так как $(2x - y)$ — величина положительная, то из уравнения (14) вытекает условие применимости уравнений (12), (15) и (16):

$$[H^+] \leqslant 2\,[NH_3OH^+] \left(\frac{D_{NH_2OH}}{D_{H^+}}\right)^{1/2}. \qquad (17)$$

Если концентрация ионов водорода превысит величину, определяемую уравнением (17), то, во-первых, единственными донорами протонов в процессе восстановления NH_3OH^+ будут ионы водорода [см. уравнение (7)], и, во-вторых, одновременно с восстановлением NH_3OH^+ будет протекать выделение водорода путем разряда избытка ионов водорода. Естественно, что в этих условиях вторая волна не наблюдается. Легко показать, что вследствие одновременного протекания этих двух процессов предельный ток должен быть в этом случае равен величине диффузионного тока свободных ионов водорода

$$i_d = MD_{H^+}^{1/2}[H^+]. \qquad (18)$$

Действительно, диффузионный ток ионов NH_3OH^+

$$(i_d)_{NH_3OH^+} = 2MD_{NH_2OH}^{1/2}\,[NH_3OH^+], \qquad (19)$$

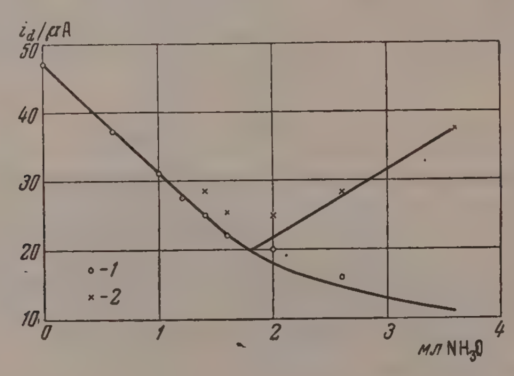
а диффузионный ток H^+-ионов:

$$(i_d)_{H^+} = MD_{H^+}^{1/2}\,[H^+] - 2MD_{NH_2OH}^{1/2}\,[NH_3OH^+]. \qquad (20)$$

Отсюда для суммарного тока получаем уравнение (18).

Уравнения (18) и (16) идентичны соответственно уравнениям (9) и (11) из [4].

Расхождение теорий, развитых в [4] и в данной статье, заключено формально в различии между уравнением (12) и уравнением (10) из [4]. Кроме того, в [4] не были достаточно точно определены условия применимости уравнений (9) и (10) так, как это сделано в данной статье для уравнений (18) и (12) [уравнение (17)].



$1 - (i_d)_1;\ 2 - (i_d)_1 + (i_d)_2$

В таблице результаты расчета величин сил тока по уравнениям (18), (12) и (16) и по уравнениям (9) — (11) из [4] сопоставлены с экспериментальными данными из [4]. Как показывает сопоставление величин 5, 8 и 9 столбцов, наблюдаемые величины $(i_d)_1$ заключены между величинами, вычисленными по уравнению (12) и по уравнению (10) в [4].

На рисунке приведены кривые, построенные по уравнениям (12), (16) и (18). Точками нанесены экспериментальные данные из таблицы. Рисунок указывает на хорошее согласие теории с экспериментом.

Теория дает заниженные по сравнению с экспериментом величины для $(i_d)_1$ в точках 7—9 (см. табл.). Возможно, что последнее явилось результатом неточности экстраполяции, применявшейся для определения $(i_d)_1$ (см. рис. 1 в [4]). Возможно также, что при потенциалах первой волны одновременно с восстановлением ионов NH_3OH^+ протекает процесс выделения водорода по (3). Пересмотр механизма возникновения скачков тока при восстановлении иона NO_3^- в кислых растворах $LaCl_3$ [6] с точки зрения развитых в данном сообщении представлений не требуется, так как этот механизм основан на роли

$[H^+]$ *ммоль/л*	$[NH_4O^+]$ *ммоль/л*	$[NH_3O]$, *ммоль/л*	$(i_d)_1$ наблюд., μA	$(i_d)_1+(i_d)_2$ наблюд., μA	$(i_d)_1$ вычисл. по ур-нию (18) или (9) в [4] μA	(i_{d1}) вычисл. по ур-нию (12) μA	$(i_d)_1$ вычисл. по ур-нию (10) в [4] μA	$(i_d)_1+(i_d)_2$ вычисл. по ур-нию (16) или (11) в [4] μA
5,05	—	—	47,0		(47)			
4,01	0,94	—	37,0		37,2			
3,35	1,53	—	31,0		31,2			
3,02	1,83	—	27,5		28,1			
2,71	2,12	—	25,0	28,5	25,2			
2,38	2,41	—	22,0	25,5	22,1			
1,76	2,98	—	20,0	25,0		18,15	27,4	21,9
0,85	3,80	—	16,0	28,5		14,5	21,9	27,9
—	4,52	0,59	14,5	37,5		11,0	16,6	(37,5)

$M = 1110$; $D_{H^+} = 7{,}0 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек* (по уравнению Ильковича из *1*);
$D_{NH_2OH} = 1{,}08 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек* (по уравнению Ильковича из *9*).

идроксиламина, возникающего при восстановлении NO_3^-, в переносе протонов к поерхности электрода при таких потенциалах, при которых предельный ток восстановения самого гидроксиламина еще не достигнут.

Польская Академия наук
Институт физической химии
Варшава
Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
30.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Petru, Coll. Czech. Chem. Comm. 12, 620, 1947.
2. Z. Vodrăzka, Chem. Listy, 45, 293, 1951.
3. С. И. Жданов, А. Н. Фрумкин, ДАН, 92, 789, 1953.
4. С. И. Жданов, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 29, 1459, 1955.
5. W. Kemula, J. Stachurska, Z. R. Grabowski, Prace Konferencji Polarograficznej, Warszawa, 1956.
6. А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов, ДАН, 97, 867, 1954.

О СОСТАВЕ РАВНОВЕСНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД БИНАРНЫМ РАСТВОРОМ И ОБ УРАВНЕНИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

(*По поводу статьи М. А. Решетникова* [1])

Ю. С. Варшавский, А. Я. Кипнис и А. Б. Шейнин

Наиболее естественным и строгим образом вопросы фазовых равновесий решаются, как известно, методами химической термодинамики, в особенности — методом химических потенциалов Гиббса. В литературе, однако, встречаются попытки решения подобных вопросов нетермодинамическими методами. Статья М. А. Решетникова [1] представляет собой одну из таких попыток; мы остановимся на ней подробно по следующим причинам. Во-первых, в ней наиболее отчетливо выявляется бесплодность нетермодинамического подхода (не имеется, конечно, в виду подход с точки зрения статистических или молекулярно-кинетических теорий) к термодинамическим задачам. Во-вторых, она касается вопроса, имеющего серьезное теоретическое и прикладное значение. Наконец, в-третьих, до сих пор никто не обратил внимания на неверность рассуждений и выводов автора статьи, хотя со времени ее опубликования прошло около семи лет.

Основной вывод статьи М. А. Решетникова состоит в том, что уравнение ван-дер-Ваальса ([2], стр. 227) для бесконечно разбавленных и идеальных растворов в действительности имеет общий характер, т. е. применимо и к неидеальным растворам. [В уравнении (1) p означает общее давление, x — молярную долю первого компонента; индексы $'$ и $''$ означают раствор и пар соответственно; уравнение относится к изотермическим условиям.]

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = \frac{x'' - x'}{x'(1-x')}. \qquad (1)$$

Покажем, что это утверждение М. А. Решетникова противоречит термодинамике и, следовательно, является неверным.

Общее дифференциальное уравнение сосуществования фаз ван-дер-Ваальса ([2] стр. 225) имеет вид:

$$\left[v'' - v' - (x'' - x')\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)'_{p,T}\right] dp = \left[\eta'' - \eta' - (x'' - x')\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)'_{p,T}\right] dT + (x'' - x')\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}\right)'_{p,T} dx' \qquad (2)$$

(v, η и ξ — молярные объем, энтропия и термодинамический потенциал соответственно, T — температура; уравнение написано для жидкой фазы).

Прилагая это уравнение к равновесию жидкость — пар, примем, как это делает ван-дер-Ваальс ([2], стр. 227), что множитель при dp в уравнении (2) равен RT/p (это справедливо, если состояние системы достаточно удалено от критического). Учтем, далее, что

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)'_{p,T} = \left[\frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial x}\right]'_{p,T} = RT\left[\frac{\partial \ln \frac{f_1 x'}{f_2(1-x')}}{\partial x'}\right]_{p,T},$$

где μ_i и f_i — химический потенциал и коэффициент активности i-го компонента в растворе. Тогда общее уравнение ван-дер-Ваальса переходит (при $T = \text{const}$) в

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T = (x'' - x')\left[\frac{\partial \ln \frac{f_1 x'}{f_2(1-x')}}{\partial x'}\right]_{p,T} \qquad (3)$$

Выражая $\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x'}\right)_{p,T}$ из уравнения Гиббса — Дюгема для коэффициентов активности

$$x'\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x'}\right)_{p,T} + (1 - x')\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x'}\right)_{p,T} = 0, \qquad (4)$$

путем несложных преобразований приведем (3) к виду:

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T = \frac{x'' - x'}{x'(1-x')}\left[1 + x'\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x'}\right)_{p,T}\right]. \quad (5)$$

Уравнение (5) представляет собой новую, в некоторых случаях весьма удобную, форму уравнения ван-дер-Ваальса для изотермического равновесия между жидкостью и паром.

По своему физическому содержанию это уравнение эквивалентно известному уравнению Дюгема —Маргулеса. Как и последнее, оно является вполне общим по отношению к свойствам жидкой фазы и ограничивается лишь требованием удаленности состояния системы от критического. Как легко видеть, (5) переходит в (1) лишь при условии

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial x'}\right)_{p,T} = 0. \quad (6)$$

что означает, что уравнение (1), вопреки утверждению М. А. Решетникова, справедливо только для идеальных и бесконечно разбавленных растворов.

М. А. Решетников сделал попытку получить уравнение (1), не применяя условия (6). Исходным пунктом его рассуждений является тот факт, что давление пара над раствором есть однородная функция нулевого порядка от количеств компонентов. При помощи теоремы Эйлера об однородных функциях автор установил, что

$$p = x'\overline{P}_1 + (1-x')\,\overline{P}_2. \quad (7)$$

Здесь $\overline{P}_1$ и $\overline{P}_2$ — специально введенные автором величины, которые он назвал «молярными парциальными давлениями» и определил уравнениями:

$$\overline{P}_1 = \frac{\partial\,[(n_1+n_2)\,p]}{\partial n_1}\cdot\ \overline{P}_2 = \frac{\partial\,[(n_1+n_2)\,p]}{\partial n_2} \quad (8)$$

(n_1 и n_2—числа молей первого и второго компонентов в растворе).

Сравнив уравнение (7) с выражением для закона Дальтона

$$p = p_1 + p_2, \quad (9)$$

М. А. Решетников пришел к умозаключению, что

$$p_1 = x'\overline{P}_1 \text{ и } p_2 = (1-x')\,\overline{P}_2. \quad (10)$$

Используя (8) и (10), автор пришел к уравнению (1).

Этот вывод, по мнению автора, не содержит допущений об идеальности или бесконечной разбавленности раствора*. На самом деле, однако, это не так: уравнения (10) не являются, очевидно, следствием (7) и (9), а представляют собой допущения, которые, как сейчас будет показано, эквивалентны условию (6).

Как известно [4],

$$f_i x_i' = \frac{p_i}{p_i^0}, \quad (11)$$

где p_i^0 — давление пара чистого i-го компонента.

Сравнивая (10) с (11), получаем выражение

$$\overline{P}_i = f_i p_i^0, \quad (12)$$

являющееся условием совместимости допущений (10) с термодинамикой.

Для величин $\overline{P}_i$ справедливо уравнение:

$$x'\left(\frac{\partial \overline{P}_1}{\partial x'}\right)_{p,T} + (1-x')\left(\frac{\partial \overline{P}_2}{\partial x'}\right)_{p,T} = 0, \quad (13)$$

в чем можно убедиться прямой подстановкой в (13) значений $\overline{P}_1$ и $\overline{P}_2$ из определений (8).

Подставляя (12) в (13), получаем

$$\left(\frac{\partial f_2}{\partial x'}\right)_{p,T} = -\frac{p_1^0}{p_2^0}\cdot\frac{x'}{1-x'}\left(\frac{\partial f_1}{\partial x'}\right)_{p,T}. \quad (14)$$

Сравнивая (14) с уравнением Гиббса — Дюгема (4), переписанным в форме

$$\left(\frac{\partial f_2}{\partial x'}\right)_{p,T} = -\frac{x'}{1-x'}\frac{f_2}{f_1}\left(\frac{\partial f_1}{\partial x'}\right)_{p,T},$$

* В заключительной части статьи [1], а также в более поздней работе [3] М. А. Решетников указывает, что его рассуждения содержат неявное допущение о равенстве эффективных количеств компонентов аналитически заданным их количествам. Это допущение следовало бы понимать как условие идеальности раствора, если бы такому пониманию не препятствовало все содержание статьи [1].

находим

$$\left(\frac{p_1^0}{p_2^0}-\frac{f_2}{f_1}\right)\left(\frac{\partial f_1}{\partial x'}\right)_{p,T}=0. \qquad (15)$$

Как легко убедиться при помощи (11), равенство нулю выражения в скобках эквивалентно условию $x'=x''$, что, вообще говоря, неверно. Поэтому из (15) следует, что

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial x'}\right)_{p,T}=0. \qquad (16)$$

Таким образом вывод М. А. Решетникова основан на тех же самых допущениях, что и вывод ван-дер-Ваальса. К сожалению, автор не только не формулирует этих допущений, но и пытается убедить читателя, что его выводы являются вполне общими.

Итак, М. А. Решетников заблуждается относительно степени общности уравнения (1).

В заключение следует остановиться на некоторых методологических пороках статьи М. А. Решетникова. Эти пороки получили наиболее концентрированное выражение в утверждении, что метод использования теоремы Эйлера об однородных функциях, предложенный автором, предпочтительнее, чем «прием вывода... из термодинамического потенциала», примененный ван-дер-Ваальсом.

Однако, как явствует из предыдущего, «метод» М. А. Решетникова представляет собой попытку получить термодинамические соотношения без помощи законов термодинамики. Ограничившись своим тривиальным исходным положением, сводящимся к тому, что давление пара над раствором есть интенсивная величина, М. А. Решетников фактически оставил вне рассмотрения основное физическое содержание обсуждаемого вопроса.

Единственно верным при макроскопическом рассмотрении фазовых равновесий является путь использования общих условий термодинамического равновесия применительно к каждому изучаемому случаю. Только так может быть выявлен физический смысл решаемой задачи и содержание принятых ограничений. Формально же математическая трактовка, оторванная от физического содержания задачи, может привести только к недоразумениям, подобным разобранному.

Поступила
6.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Решетников, ДАН, 68, 531, 1949.
2. И. Д. Ван-дер-Ваальс и Ф. Констамм, Курс термостатики, т. 1, ОНТИ, М., 1936.
3. М. А. Решетников, Уравнение изотермы свойств двойных иррациональных систем, Диссертация, М., 1952.
4. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, Химтеорет, Л., 1936, стр. 199.

ОТВЕТ НА ПИСЬМО Ф. Ф. ЧЕШКО

Т. Н. Рекашева

В статье Ф. Ф. Чешко [1] содержится критика моей работы «Металлическая модель в применении к молекуле хлорбензола» [2].

Остановлюсь вкратце на некоторых общих положениях, лежащих в основе применяемого мною метода. Выясним прежде всего вопрос о том, что следует понимать под сопряжением. С физической точки зрения сопряжение характеризуется свободой перемещения π-электронов в молекуле вдоль системы чередующихся простых и двойных связей. Именно такое понимание сопряжения и лежит в основе «металлической» модели, успешно используемой в последние годы для квантово-механического расчета тех свойств органических молекул, которые обусловлены движением π-электронов.

При этом, очевидно, что подвижные электроны молекулы с сопряженными связями, т. е. π-электроны, в действительности никогда не обладают полной свободой, так как они находятся в поле атомных остовов. Поэтому, даже в простейших случаях, когда эти остовы образованы одинаковыми атомами, строго говоря, следовало бы рассматривать движение π-электронов в поле потенциала, ход которого представляется кривой с максимумами равной величины в промежутках между атомными ядрами [3]. Для молекул с полностью выравненными простыми и двойными связями (например, полиметиновые цепочки) обычно такое поле заменяют полем потенциала, постоянного по всей длине молекулы и возрастающего до бесконечности на ее концах, т. е. приближенно рассматривают движение π-электронов в потенциальном ящике.

Иначе обстоит дело с молекулами, которые содержат атомы, различающиеся по своей природе и в первую очередь обладающие различной электроотицательностью.

Очевидно, что здесь π-электроны, двигаясь более или менее свободно в молекуле, оттягиваются все же сильнее к тому ее концу, где расположен наиболее электроотрицательный атом. Именно этим оттягиванием π-электронов в основном и обусловливаются дипольные моменты молекул с сопряженными связями (конечно, в создании дипольных моментов участвуют также и σ-электроны, однако роль их, по-видимому, не очень велика.) Для подобного рода молекул потенциальное поле, в котором движутся π-электроны, приближенно может быть представлено в виде потенциального ящика с углублением некоторой величины в том месте, где расположен наиболее электроотрицательный атом молекулы [4] *.

Основываясь на этих физических представлениях, мы рассматриваем движение π-электронов молекулы хлорбензола в потенциальном ящике с прямоугольным углублением в том месте, где находится атом хлора [6]. Тем самым учитывается, что π-электроны молекулы хлорбензола, помимо их объединения в систему электронов, движущихся по всей молекуле в целом, еще смещаются в сторону атома хлора. Это влияние атома хлора, вызывающее оттягивание к нему наиболее подвижных электронов молекулы, в нашей статье названо индукционным.

Далее распределение электронной плотности определяется уже квантовыми законами, т. е. уравнением Шредингера, и тот факт, что квантово-механическое рассмотрение нашей модели дало совпадающее с опытом распределение плотности π-электронов в молекуле хлорбензола (точнее, в бензольном кольце), очевидно, только лишний раз говорит в пользу наших представлений.

Ф. Ф. Чешко считает, что в нашей работе распределение электронной плотности целиком определяется индукционным влиянием хлора, в то время как, по его мнению, в действительности оно является следствием только сопряжения.

На самом же деле очевидно, что результирующее распределение электронной плотности зависит от обоих факторов, которые, строго говоря, не могут быть разделены. Так и в нашей работе распределение плотности π-электронов в молекуле хлорбензола является следствием учета в уравнении Шредингера как относительной свободы перемещения π-электронов, так и электроотрицательного характера атома хлора.

Отметим еще, что из представлений Ф. Ф. Чешко получается неправильный знак дипольного момента молекулы хлорбензола.

В заключение следует сказать, что никак нельзя согласиться с такими выражениями Ф. Ф. Чешко, как «математическая трактовка», «формально — математическая обработка» и т. п. Они свидетельствуют о том, что у автора статьи существует неправильное представление о квантовой механике, как о чисто математической

* Примерно к таким же представлениям приходит и Кун [5].

схеме формально применяемой к решению той или иной задачи. Уравнение Шредингера представляет собой не математическую схему, а выражение одного из важнейших физических законов, управляющих поведением микрочастиц. Поэтому приводить здесь общеизвестное высказывание Гексли, по меньшей мере, неуместно.

Поступила
11.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Чешко, Журн. физ. химии, 30, 1883, 1946.
2. Т. Н. Рекашева, Журн. физ. химии, 29, 1404, 1955.
3. Т. Н. Рекашева. Журн. физич. химии, 28, 1129, 1954. H. Kuhn, Journ. Chem. Phys., 17, 1198, 1949.
4. М. Г. Веселов и Т. Н. Рекашева, Вестн. ЛГУ, № 5, 49, 1954.
5. H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 34, 2371, 1951.
6. Т. Н. Рекашева, Журн. физ. химии, 21, 1404, 1955.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ПРОЧНОСТИ КАРБОЦЕПНЫХ ВОЛОКОН ВИНИЛХЛОРИДНОГО РЯДА

Б. Э. Геллер

Прочность на разрыв является одним из основных свойств волокон, определяю-щих их эксплуатационную пригодность, и зависит от энергетических характеристик макромолекул полимера.

В настоящей статье выясняется ориентировочный порядок величины сил внутри-цепного и межмолекулярного взаимодействия для сопоставления этих значений со свойствами некоторых полимеров, полученных на основе винилхлорида (поливинил-хлорида, перхлорвинила, а также поливинилиденхлорида.

Для расчета была применена модель волокна, предложенная Н. В. Михайловым и В. А. Каргиным [1], в виде одиночного волокна с сечением 1 $мм^2$ с одинаковой сте-пенью полимеризации и параллельным расположением цепей вдоль оси волокна.

Насколько нам известно, до настоящего времени е опубликовано рентгенографических данных о ве-ичинах площадей поперечных сечений макромолекул инилхлоридного ряда.

Это побудило нас применить метод графического роектирования макромолекулярных моделей (рис. —3).

Наибольшие затруднения встретились при проек-ировании модели молекулы перхлорвинила, которой ы приписываем следующее строение:

$$\sim CH_2-CHCl-(-CH_2-CHCl-CHCl-CHCl-CH_2-CHCl-)_{n/3}-CH_2-CHCl\sim$$

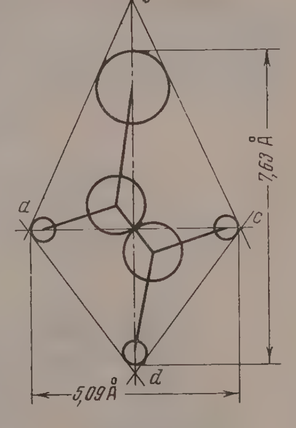


Рис. 1

Как известно, перхлорвинил получается в резуль-ате дополнительного хлорирования поливинил-лорида.

Содержание хлора, в зависимости от условий хло-рования, колеблется в пределах от 61 до 67%. Однако тимальное содержание хлора, соответствующее наи-учшей растворимости полимера, составляет 64%. ышеприведенная формула подтверждается следую-ими фактами:

1. При действии KJ на ацетоновые растворы пер-орвиниловой смолы наблюдается выделение йода, что идетельствует о наличии 1,2 положений хлора в цепи.

2. Растворы перхлорвинила в дихлорэтане характеризуются максимальными личинами объемной контракции и «коагуляционных чисел», минимальной величи-й удельной вязкости [2], а также максимальным изменением свободной энергии и нимальной теплотой растворения [3], т. е. дихлорэтан является как бы гидриро-нным мономером перхлорвинила.

Все эти данные позволяют, как нам кажется, с достаточным основанием предпо-гать расположение дополнительных атомов хлора в молекуле перхлорвинила по стам 1,2, т. е. по схеме, в которой атом хлора замещает атом водорода в каждом етьем хлорвиниловом звене у углерода, не связанного с хлором.

Величины использованных для проектирования молекулярных моделей атомных диусов, расстояний и валентных углов приняты на основании имеющихся литера-рных данных [4—7].

При расчете прочности межмолекулярных связей мы приняли степень полимери-ции равной 1000 (обычно применяемая для синтетических волокон).

Следует отметить, что число возможных межмолекулярных связей будет различно каждого из рассматриваемых полимеров, что видно из рис. 4—6, на которых даны оятные схемы взаимодействия, характерные равномерным распределением энергии всей массе вещества.

В таблице результаты расчетов сопоставлены с фактическими свойствами волокон. Из таблицы видно, что разрыв высокоориентированных полимеров происходит главным образом за счет разрыва основных химических связей.

Сравнение различных свойств хлорпроизводных поливинилов

Свойства полимеров	Перхлорвинил	Поливинилхлорид	Поливинилиденхлорид
Прочность по С—С $\frac{кг}{мм^2}$ (расчет)	145	166	141
Прочность по H→Cl″ (расчет)	4180	6580	12310
Прочность волокна на разрыв, $кг/мм^2$	30—40	40—50	25—30
Температура размягчения, °C	110	120	140
Растворимость в обычных органических растворителях	Хорошая во всех хлорированных углеводородах, кетонах и т. д.	В хлорированных углеводородах при нагревании; в кетонах сильно набухает	Не растворим
Кристалличность	Аморфный [8]	Аморфный [9]	Кристалличный [9]

Сопоставляя теоретически возможную прочность волокна с реально достижимыми величинами, видим, что последние в 5—8 раз меньше, что объясняется как полимолекулярностью продуктов, так и неполной ориентацией цепей вдоль оси волокна, в результате чего в различные сечения волокна попадает неодинаковое число молекул, и происходит обрыв по более слабым местам.

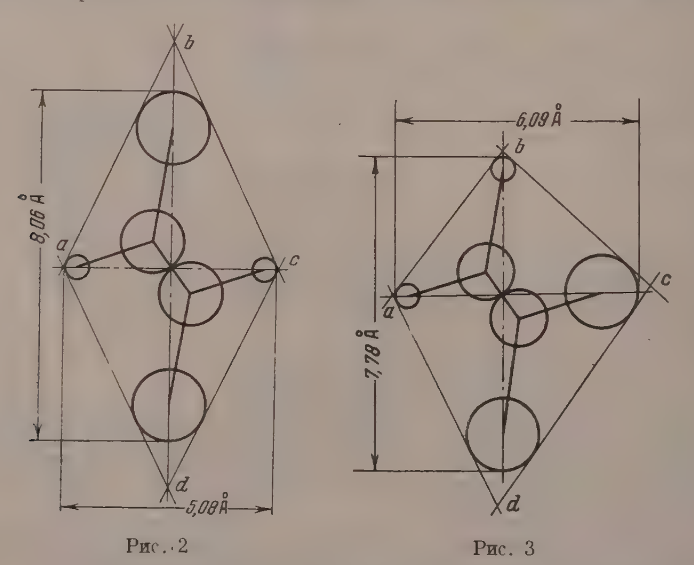


Рис. 2 Рис. 3

При всех прочих равных условиях наиболее прочны волокна из поливинилхлорида, а перхлорвиниловые и поливинилиденхлоридные имеют приблизительно одинаковую прочность на разрыв.

Различные сополимеры хлорвинила и винилиденхлорида занимают промежуточное положение, приближаясь с увеличением содержания винилхлорида в сополимере по прочности к полихлорвинилу.

Полученные результаты расчетов позволяют объяснить поведение рассматриваемых полимеров по растворимости, температуре размягчения, кристалличности и другим свойствам.

Рис. 4

Рис. 5

Рис. 6

Растворимость перхлорвинила и сополимера хлорвинила и винилиденхлорида (типа «велон») с одним и тем же содержанем хлора (например, 64%) различна. Проведя расчет аналогично предыдущему, находим, что теоретическая прочность по С—С у сополимера хлорвинила и винилиденхлорида (при соотношении мономеров в полимере 1 : 1) составляет 162.5 *кг/мм*^{2}, что почти одинаково с теоретической прочностью поливинилхлорида (величины практической прочности также близки), а прочность по —Н—Cl— равна 10200 *кг мм*^{2}, что в 2.5 раза превышает интенсивность межмолекулярного взаимодействия у перхлорвинила.

В более интенсивном межмолекулярном взаимодействии, на наш взгляд, заключается причина очень плохой растворимости «велона» с таким же содержанием хлора, как и в перхлорвиниле, который легко растворим при комнатной температуре в органических растворителях.

Поступила
21.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлов, В. А. Каргин, Труды IV конференции по высокомолекулярным соединениям, 1948.
2. Б. Э. Геллер, А. Б. Пакшвер, Журн. прикл. химии, **25**, 1196, 1952.
3. А. Н. Быков, А. Б. Пакшвер, Коллоидн. журн., **15**, 321, 1953.
4. L. O. Brockway, Journ. Phys. Chem., **41**, 747, 1937.
5. Shomaker, Stevenson, Journ. Amer. Chem. Soc., **63**, 37, 1941.
6. Справочник химика, т. I, ГНТИХЛ, 1951.
7. Herzberg. Journ. Chem. Phys., **10**, 306, 1942.
8. O. Seipold. Chem. Tech., **5**, 467, 1953.
9. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР 1950.

К ВОПРОСУ О СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОМ ИЗУЧЕНИИ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ

В. А. Мальцев, А. Д. Русин и В. М. Татевский

Исследованию быстрых химических процессов в настоящее время уделяется большое внимание, помимо теоретического интереса (развитие и течение процесса, состав промежуточных продуктов реакции и изменение его во времени); изучение быстрых процессов имеет также практический интерес в такой важной области индустрии, как моторостроение.

Для обнаружения свободных атомов и радикалов, возникающих в ходе реакции, с большим успехом могут применяться спектральные методы, основанные на изучении

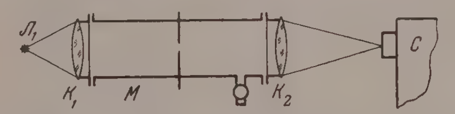


Рис. 1. $Л_1$ — источник света; $К_1$ и $К_2$— конденсоры; $М$ — кювета; $С$—спектрограф

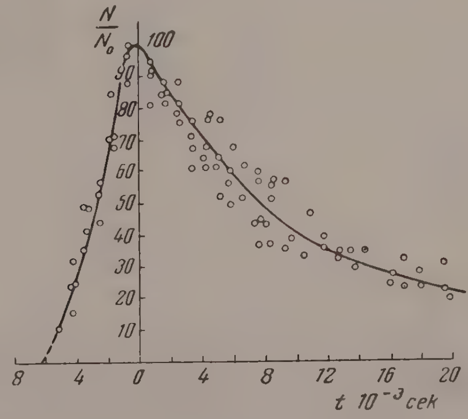


Рис. 2. N/N_0— относительное количество гидроксила в реакционной смеси

спектров поглощения или испускания промежуточных соединений. Спектральный метод дает также возможность проследить за изменением концентраций этих соединений во времени.

Мы провели спектроскопическое исследование горения в системе $H_2 + O_2$.

Построенные по нашему заказу спектральные приборы дают возможность сфотографировать спектр поглощения реакции горения водорода на движущуюся фотопленку с разрешением во времени $6 \cdot 10^{-3}$ сек.

Принципиальная схема установки изображена на рис. 1. Реакционный сосуд представляет собой стеклянную цилиндрическую кювету с кварцевыми торцевыми окошками. В середину кюветы введены электроды для поджигания смеси. Поджиг смеси синхронизирован с моментом достижения пленкой заданной скорости. В качестве источника излучения служит ксеноновая лампа высокого давления. Наполнение кюветы производится чистыми осушенными газами через специальный ввод в кювете, Общее давление газов до поджига равно 150 *мм* рт. ст.

После обработки спектрограмма, характеризующая исследуемый радикал, фотометрируется, и определяется относительное изменение концентрацией гидроксила в ходе процесса горения.

Изменения во времени относительных концентраций гидроксила для четырех опытов с одинаковым исходным составом смеси приведены на рис. 2.

Таким образом, метод позволяет определять полуколичественно изменение во времени содержания гидроксила при горении смеси $H_2 + O_2$. Очевидно, он применим и для исследования кинетики других быстротекущих реакций и концентраций других промежуточных продуктов, в частности радикалов, которые трудно фиксировать другими методами.

В настоящее время методика эксперимента совершенствуется: увеличивается скорость движения пленки и стабилизации движения ее, изготовляются более мощные и стабильные источники излучения, монтируется приспособление для регистрации давления в реакторе в ходе процесса горения и т. д.

Модернизация установки дает возможность получить количественные данные о кинетике процессов такого рода.

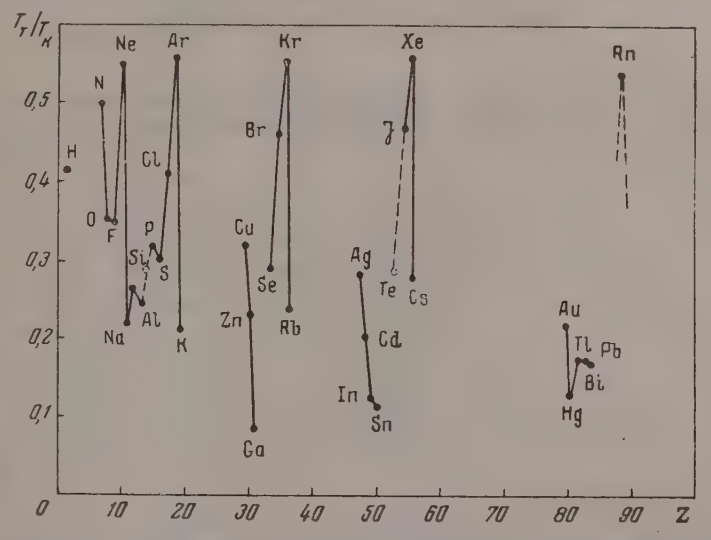
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
7.VIII.1956

ІЕРИОДИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРИВЕДЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ОТ ПОРЯДКОВОГО НОМЕРА ЭЛЕМЕНТА

А. В. Воронель

В работе [1] указывалось на связь между плотностями жидкости в тройной и ритической точках. Казалось интересным рассмотреть различные свойства веществ «приведенных» координатах, что придало бы, вероятно, большую общность выводам. ассмотрение простейшей величины — приведенной температуры плавления (точнее, эмпературы тройной точки) $T_т/T_к$ дало интересный результат: приведенная темпераура плавления оказалась периодической функцией порядкового номера в периодической системе Д. И. Менделеева, подобно тому, что было найдено для энтропии плавения А. А. Бочваром и Г. М. Кузнецовым [2].



На рисунке по оси ординат отложена величина $T_т/T_к$, по оси абсцисс — порядкоый номер Z. На рисунке приведены имеющиеся в литературе данные для 36 элементов; ависимость имеет характерный вид. В пиках функции расположены элементы нулеой группы; в основаниях, ниже других, расположено большинство металлов. Вообще ожно мысленно провести границу, ниже которой не опускается ни один из элементов-металлоидов и выше которой не поднимается ни один металл.

Эта граница проходит по горизонтали $T_т/T_к = 0,3$ с точностью $\pm 10\%$, так как очность расчетов не выше этого предела. Однако на рисунке нет данных для многих еталлов, $T_к$ которых неизвестны. Поэтому указанная закономерность может считаться становленной только для металлов главных подгрупп и подгрупп Cu и Zn. Таким бразом можно утверждать, что эта группа металлов имеет исключительно низкую риведенную температуру плавления. Это в общем соответствует тому факту, что качок в свойствах при плавлении для металлов значительно меньше, чем для других еществ.

В связи с вычислением $T_т/T_к$ были проверены $T_к$ из работы [1] и вычислены акже критические температуры для нескольких новых веществ. Так, для рубидия казалось $T_к = 1100 \pm 100°$ C, для индия $T_к = 3100 \pm 200°$ C и для таллия $T_к = 3000 \pm 200°$ C. Значение для $T_к$ цезия, приведенное в [1], оказалось ошибочным*.

* На вероятную ошибочность значения $T_к$ для Cs, приведенного в [1], указал .. Д. Герцрикен, за что автор ему весьма признателен.

Правильное значение критической температуры для Cs лежит около 1000° С. Необходимые для вычисления $T_к$ данные для Rb, In и Tl взяты из [3]. Кроме того, можно оценить критическую температуру двух веществ, положение которых на графике не вызывает сомнений (на рисунке обозначены пунктиром): кремния $T_к \sim 5700°$ и теллура $T_к \sim 2300°$ С.

Представляет интерес следующая закономерность, наблюдаемая для критических температур веществ в периодической системе.

В первой половине периодов, т. е. для элементов, у которых на внешней орбите атомов находится до четырех электронов, критическая температура в пределах подгруппы убывает с атомным весом, как видно из табл. 1.

Таблица 1

I		II		III		IV	
Вещество	$T_к$, °C	Вещество	$T_к$, °C	Вещество	$T_к$, °C	Вещество	$T_к$, °C
Li	1950	Be	>3200	B	>4000	C	—
Na	1400	Mg	3200	Al	3550	Si	~5700
K	1300	Ca	—	Ga	3400	Ge	—
Rb	1100	Sr	—	In	3100	Sn	4100
Cs	1000	Ba	—	Tl	3000	Pb	3150

Во второй половине периодов, где на внешней орбите атомов находится более четырех электронов, критические температуры растут сверху вниз в подгруппах, т. е. с увеличением атомного веса, как видно из табл. 2.

Таблица 2

I		II		III		IV	
Вещество	$T_к$, °C	Вещество	$T_к$, °C	Вещество	$T_к$, °C	Вещество	$T_к$, °C
N	—147	O	—119	F	—129	He	—268
P	700	S	1040	Cl	144	Ne	—229
As	—	Se	1600	Br	302	Ar	—122
Sb	—	Te	~2300	J	553	Kr	— 63
Bi	3075	Po	>3000			Xe	16,6
						Rn	104

В заключение выражаю благодарность проф. С. Д. Герцрикену за его интерес к работе и И. М. Цидильковскому и П. Р. Гарбер за обсуждение результатов.

Мордовский государственный пединститут

Поступила 11.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Воронель, Журн. физ. химии, 29, 392, 1955.
2. А. А. Бочвар, Г. М. Кузнецов, ДАН, 98, 227, 1954.
3. М. А. Филянд и Е. И. Семенова, Свойства редких элементов, Металлургиздат, 1953.



МИХАИЛ МИХАЙЛОВИЧ ПОПОВ

4 мая 1957 г. исполняется годовщина со дня смерти одного из крупнейших совет-ких термохимиков, заведывавшего термической лабораторией им. В. Ф. Лугинина, октора химических наук, профессора Московского государственного ордена Ленина ордена Трудового Красного Знамени университета им. М. В. Ломоносова — Михаи-а Михайловича Попова.

Не легким было начало жизненного пути Михаила Михайловича. Из далекого ахолустного тогда городка Елатьмы, после окончания елатьминской гимназии в 909 г. Михаил Михайлович приехал в Москву. Больших жертв стоило семье Михаила ихайловича дать ему законченное среднее образование. Необеспеченность родителей ихаила Михайловича заставила его сестру уступить Михаилу Михайловичу право читься в гимназии, так как на их одновременное обучение средств не было.

Цель приезда Михаила Михайловича в Москву была одна — учиться дальше, труд, воля и упорство к достижению поставленной цели помогли преодолеть все езгоды и «тяжелые дни».

Еще будучи студентом последних курсов университета, М. М. Попов обратил на ебя внимание проф. И. А. Каблукова и В. В. Свентославского, угадавших в нем не-урядный ум, огромное стремление к науке и исключительное трудолюбие и упорство.

В. В. Свентославский привлек студента М. Попова к научным работам, проводи-ым в возглавляемой им тогда термической лаборатории Университета. В 1914 г. журнале Русского физико-химического общества появилась первая печатная науч-ая работа М. М. Попова, выполненная им под руководством его первого учителя проф. В. Свентославского на тему: «О калориметрической бомбе и теплоте горения бен-ойной кислоты».

Успешно окончив в 1914 г. естественное отделение физико-математического фа-ультета по специальности физическая химия, Михаил Михайлович уехал в Кривой ог для преподавания химии в Криворожском коммерческом училище.

В 1915 г. Михаил Михайлович по приглашению В. В. Свентославского и И. А. Каб-укова переходит работать в Московский университет в термическую лабораторию м. В. Ф. Лугинина, с которой связывает неразрывно всю свою жизнь до последнего ня.

Начиная работу с ассистента по кафедре физической химии физико-математиче-кого факультета МГУ, до профессора и заведующего термической лабораторией им. Ф. Лугинина в Московском университете — таков путь научной деятельности ихаила Михайловича. Помимо научной работы Михаил Михайлович со свойствен-ой ему энергией и энтузиазмом принимает самое активное участие в становлениии ового химического факультета.

Научная деятельность Михаила Михайловича касалась самых разнообразных во-росов, всегда теснейшим образом связанных с актуальными задачами промышлен-ости. Им создан адиабатический калориметр, высоко оцененный Международной тер-ической комиссией, разработаны прецизионные методики по определению теплот орения галоидосодержащих соединений, проведены работы по определению теплоем-ости твердых и жидких тел при высоких (1200°) и низких (—200°) температурах, много-исленные исследования по теплоте образования смешанных кристаллов и т. д. последние годы Михаил Михайлович руководил рядом работ по изучению физико-имических и главным образом термохимических свойств радиоактивных элементов ран, плутоний и др.) и выполнял работы по Постановлениям Совета Министров СССР по заданиям различных учреждений.

Перу Михаила Михайловича помимо опубликованных научно-исследовательских работ принадлежит издававшийся в двух изданиях (1935 и 1954 гг.) фундаментальный труд «Термометрия и калориметрия», являющийся единственным оригинальным руководством в этой области в СССР.

Сам испытав трудности на пути к науке, Михаил Михайлович в первые годы Советской власти принимает самое горячее и непосредственное участие в организации при университете рабочего факультета им. М. Н. Покровского, являясь одним из его ведущих преподавателей, и пишет целый ряд учебников и руководств по химии для рабфаков.

Начиная с 1934 г. по день смерти Михаил Михайлович являлся бессменным руководителем термической лаборатории им. В. Ф. Лугинина Московского университета; благодаря его неустанным заботам и беззаветному труду лаборатория сохранила высокий авторитет в научном мире нашего Союза и за его рубежом, развивая методику и технику калориметрического эксперимента на уровне лучших достижений в этой области. Исключительный педагог, всегда глубоко и чутко относившийся к своим ученикам и пользовавшийся вполне заслуженно их любовью и уважением, Михаил Михайлович за свою долгую педагогическую деятельность создал большую советскую школу своих учеников — термохимиков. Из нее вышло много крупных специалистов по термохимии, с успехом работающих в настоящее время в научно-исследовательских институтах и вузах.

Михаил Михайлович за свою деятельность в Университете был награжден премиями, медалями и высокой Правительственной наградой — орденом Ленина.

Образ Михаила Михайловича будет неполным, если, говоря о нем как об ученом, не вспомнить о Михаиле Михайловиче как о человеке. Все, кому приходилось встречаться с Михаилом Михайловичем, навсегда запомнили его совершенно исключительное обаяние. Отличаясь прямотой в своих суждениях и кажущейся резкостью в обращении, Михаил Михайлович покорял одновременно необычайной сердечностью и теплотой. Несмотря на то, что, высказывая свое мнение, Михаил Михайлович бывал часто несдержан и говорил то, что думал, будучи противником примитивной дипломатии, мало у кого хватало упорства серьезно и надолго быть на него в обиде. Будучи глубоко принципиальным человеком, Михаил Михайлович внушал уважение и уверенность, что раз высказанное им мнение является его глубоким убеждением. Ясность, с которой Михаил Михайлович неизменно представлял себе существо обсуждаемого вопроса, и умение схватить самое главное являлись отличительным свойством его ума. Оригинальный подход к разрешению задач делал исключительно ценными его советы, а общение с ним в высшей степени интересным. Умение вносить в свою практическую работу не только большое мастерство талантливого исследователя, но и элементы высокого научного творчества являлось характерной чертой всей его деятельности.

Несмотря на, казалось бы, уединенный образ жизни Михаила Михайловича, он всегда живо интересовался всеми событиями и всегда был горячим поклонником, пропагандистом и участником всего нового, хорошего и нужного. Чрезвычайно колоритная фигура Михаила Михайловича являлась как бы частью университета и термической лаборатории, и он по-настоящему был связан с ними неразрывными узами.

Исключительно отзывчивый и чуткий человек Михаил Михайлович оставил в сердцах многих чувство глубокой симпатии, любви и признательности.

В. Пономарев

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

Хроника

CONTENTS

Experimental Methods and Techniques

Discussion

Communications to the Editor

Chronical

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Редакция Журнала физической химии доводит до сведения авторов, что ввиду большой перегрузки портфеля Редакция не в состоянии обеспечить своевременную публикацию статей. объем которых превышает 15 страниц (отпечатанных на машинке (через 2 интервала). В этот объем включаются также и рисунки, из расчета $^1/_8$ страницы на рисунок.

Объем Письма в Редакцию не должен превышать 4 страниц (отпечатанных на машинке), причем в этом случае допускается не более трех рисунков.

Статьи большего объема Редакция вынуждена будет сокращать по согласованию с автором, что неизбежно приведет к затягиванию сроков публикации.

5а

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в Журнал физической химии, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения.

В конце статьи автором должно быть указано название научного учреждения, в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана атором, причем инициалы и фамилия автора должны быть четко повторены на машинке. К статье должны быть приложены адрес автора, место его работы, № телефонов для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные на машинке без помарок и вставок, на одной стороне листа, через два интервала, с оставлением с левой стороны листа поля в 4 *см*. Страницы рукописи должны быть пронумерованы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9 и т. д., а не 7, 7а, 8, 9, 9а, 9б и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко и ясно от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Показатели и другие надстрочные значки отмечаются скобкой ⌣, а подстрочные — скобкой ⌢.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками (например, $\underline{\underline{O}}$), а строчные двумя черточками сверху (например, $\bar{\bar{o}}$), 0 (нуль) оставлять без подчеркивания. Это особенно относится к таким буквам, как *c* и *C*, *k* и *K*, *p* и *P*, *u* и *U*, *s* и *S*, *z* и *Z*, *v* и *w* и *W*. Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке тушью. Подписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи, страница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны быть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце статьи в виде списка и заключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (подчеркнуть снизу), страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автора, точное название книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Категорчески не допускаются сссылки на не опубликованные работы (кроме диссертаций). Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов, кроме общепринятых (т. е., и т. п., и т. д.).

Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм — *кг*; грамм — *г*; грамм-молекула — *г-мол*; миллиграммолекула — *мг-мол;* метр — *м;* дециметр — *дм*; сантиметр — *см*; миллиметр — *мм*; литр — *л*; миллилитр — *мл*; квадратный сантиметр — $см^2$ кубический сантиметр — $см^3$; орто-, мета-, пара- — *о-*, *м-* и *п-;* нормальный — *N*, децинормальный — 0,1 *N;* молярный — *M;* температура кипения — т. кип.; температура плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должны содержать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов; кроме выводов представлять резюме на английском языке, можно писать по-русски; в этом случае перевод будет выполнен редакцией.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходимо указать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются авторам для переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, никакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но при возвращении статьи автору для серьезной переработки и исправления датой представления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 50 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статьи.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.

-06483 Подписано к печати 3/VII 1957 г. Печ. л. 21,2 Уч.-изд. л. 23,3
ормат бумаги 70×108$^1/_{16}$. Бум. л. 7$^3/_4$ Зак. 1532. Тираж. 4075 экз.
я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.